AUFBAU EINES RECHNERGESTÜTZTEN STOPPED-FLOW-RAPIDSPEKTROMETERS FÜR DAS UV/VIS-SPEKTRALGEBIET – ANWENDUNG AUF KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

WILFRIED LIEKMEIER

aus Düsseldorf

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0053

AUFBAU EINES RECHNERGESTÜTZTEN STOPPED-FLOW-RAPIDSPEKTROMETERS FÜR DAS UV/VIS-SPEKTRALGEBIET – ANWENDUNG AUF KINETISCHE UNTERSUCHUNGEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegt der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

von

WILFRIED LIEKMEIER

aus Düsseldorf

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

eingereicht am : 25. September 1981

mündliche Prüfung am : 30. Oktober 1981

Referent : Prof. Dr. G. Bergmann

Korreferent : PD Dr. H.-J. Götze

Vorsitzender : Prof. Dr. H. Richtering

Diese Arbeit wurde am Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum in der Zeit von Januar 1977 bis März 1981 durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Bergmann danke ich für die Betreuung und die Bereitstellung des Arbeitsplatzes sowie für seine hilfreichen Anregungen zu dieser Arbeit.

Bei allen Kollegen und Mitarbeitern des Lehrstuhls bedanke ich mich für die Zusammenarbeit und die Diskussionsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung 1

2. Ausgangsposition der Arbeit 3

2.1. Literaturübersicht 3

2.1.1. Detektion schneller chemischer Vorgänge durch UV/VIS-Spektroskopie 3

2.1.2. Datenerfassung in der Rapid-spektroskopie 7

2.1.3. Methoden zur Durchführung schneller chemischer Reaktionen 9

2.2. Aufgabenstellung 12

3. Beschreibung der Meßapparatur 14

3.1. Das Meßsystem 14

3.1.1. Der Spektrometerteil 16

3.1.2. Das Mikrorechnersystem 21

3.1.3. Die Stopped-Flow-Plattform 26

3.1.4. Stopped-Flow-Messungen bei fester Wellenlänge 27

3.2. System-Software 28

3.2.1. Datenerfassung 29

3.2.2. Berechnung der Extinktion 35

3.2.3. Ansteuerung der Peripherie 37

3.2.4. Datenübertragung zum Zentralrechner 39

3.2.5. Betrieb der Stopped-Flow-Plattform 42

3.2.6. Bearbeitung der Extinktionswerte auf dem Zentralrechner 43

3.3. Verfahrensparameter 46
3.3.1. Spektrale Parameter 46
3.3.2. Sonstige Parameter 54
3.4. Rauschen der Extinktionswerte 58
3.4.1. Streuung der Meßgrößen 58
3.4.2. Streuung der Extinktion 63
3.4.3. Frequenzspektrum der Streuung 66
3.5. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses 68
3.5.1. Akkumulation der Meßwerte 68
3.5.2. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Least-Squares-Anpassung von Datenfeldern 72
3.5.3. Korrektur des Zeitganges innerhalb eines Spektrums 76
4. Mehrkomponentenanalyse innerhalb eines kinetischen Systemes 80
4.1. Die Zhabotinsky-Belousov-Reaktion 80
4.2. Durchführung und Eichung der Reaktion 82
4.3. Mehrkomponentenanalyse durch multiple Regression 85
4.3.1. Auswahl der Meßstellen 88
4.3.2. Gewichtung der Meßstellen 94
4.4. Ergebnisse der Auswertung 102
5. Messungen zur Kinetik des $N(SCF_3)_2$-Radikales 106
5.1. Das $N(SCF_3)_2$-Radikal 106
5.2. Abfangmethoden in der Kinetik der Radikale 107
5.3. Handhabung der Reagenzien 108

5.4. Kinetische Ansätze zur Lösung des Reaktionssystems 110

5.5. Messungen mit dem Rapidspektrometer 119

5.6. Auswertung 122

5.6.1. Auswertung nach Ansatz 1 127

5.6.2. Auswertung nach Ansatz 2 129

5.6.3. Auswertung nach Ansatz 3 132

5.6.4. Bestimmung der Aktivierungsenergie 135

5.6.5. Zusammenfassung der Ergebnisse 137

5.7. Simulation des Reaktionsverlaufes durch Monte-Carlo-Methode 139

6. Zusammenfassung 145

7. Literaturverzeichnis 148

Anhang

A 1. DMA-Interface 154

A 2. Berechnung des Logarithmus 156

A 3. Ableitung von Glättungsfaktoren für die zweidimensionale Ausgleichung nach dem Least-Squares-Prinzip 160

A 4. Unterprogramm zur Interpolation innerhalb der Meßwertmatrix 165

1. Einleitung

Die Absorptionsspektroskopie im UV- und sichtbaren Spektralbereich stellt eine der wichtigsten und ältesten Methoden zur quantitativen spektroskopischen Analyse dar. Dafür sprechen eine Reihe von Gründen:

- Der meßtechnische Aufwand kann relativ gering gehalten werden, da die Strahlung eines leicht zugänglichen Spektralbereiches genutzt wird.
- Die hohe und innerhalb eines Gemisches oft spezifische Absorption vieler Substanzen erlaubt Messungen im Spurenbereich.
- Die Messungen können mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden, da die Energie der Photonen groß gegen das thermische Rauschen ist.
- Aufgrund leistungsfähiger Empfänger können Ansprechzeiten des Meßsystemes im Mikrosekundenbereich realisiert werden.

Grundlage für absorptionsspektroskopische Messungen ist das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz. Danach ist die Extinktion E einer Meßprobe proportional der Konzentration c der absorbierenden Spezies und der Schichtdicke d der Probe:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

Die Meßgröße E wird als negativer Logarithmus des durchgelassenen Bruchteiles der Strahlung berechnet.

Der Proportionalitätsfaktor ist der Extinktionskoeffizient ε.

Eine wichtige Anwendung findet die UV/VIS-Spektroskopie in der Detektion schneller, zeitabhängiger Vorgänge, da sie schnell und ohne Störung des Systems, d. h. ohne Entnahme von Substanz arbeitet. Als Beispiel seien die Verfolgung chemischer Reaktionen, sei es für reaktionskinetische Untersuchungen oder zur quantitativen Analyse, oder die Detektion chromatographischer Eluate genannt.

Die dazu im Vergleich zu konventionellen Geräten notwendige, hohe Registriergeschwindigkeit hat nach der Gleichung von Luft (1) eine Verringerung der Genauigkeit zur Folge, wenn die spektrale Auflösung beibehalten wird.

Die vollständige Nutzung der erhaltenen Information ist erst dann möglich - dies gilt insbesondere für Rapidspektrometer -, wenn das Gerät mit einem Rechner gekoppelt ist; dies beinhaltet die Steuerung des Spektrometerbetriebes, die Überwachung des Meßablaufes, die Erfassung der Meßdaten in digitaler Form und die numerische Auswertung mithilfe von Rechenprogrammen, wie z.B. von Känzig (2) beschrieben wurde. Die Verfügbarkeit preisgünstiger Mikrorechner ermöglicht hier eine apparative Entwicklung, die zur Ausstattung eines UV/VIS-Spektrometers mit einem eigenen Rechner führt.

2. Ausgangsposition der Arbeit

2.1 Literaturübersicht

2.1.1. Detektion schneller, chemischer Vorgänge durch UV/VIS-Spektroskopie

Spektrometer und Photometer für den UV/VIS-Spektralbereich gehören zur Grundausstattung analytischer Laboratorien. Ein Photometer zeigt die durch eine Substanzprobe hervorgerufene Schwächung des Strahlungsflusses fixierter Wellenlänge als Extinktion oder Transmission an. Ein Spektrometer registriert unter kontinuierlicher Veränderung der Wellenlängeneinstellung den probentypischen Extinktionsverlauf.

Ein großer Teil der Untersuchungen zeitlicher Veränderungen bei chemischen Vorgängen geschieht mit konventionellen Ausführungen dieser Gerätetypen. Bei ausreichend langsamen Vorgängen kann die Extinktion $E(\lambda,t)$ von einem gewöhnlichen Spektrometer in einem vorgegebenen Spektralbereich repetierend registriert werden, s. z. B. (3). Zur Detektion schneller, chemischer Vorgänge sind photometrische Verfahren geeignet; zur Ausstattung reicht hier ein handelsübliches Photometer aus. Die Effizienz dieser Methode zeigt sich in der hohen Zahl von Anwendungen, z.B. in der Enzymkinetik oder in der Detektion säulenchromatographischer Verfahren.

Die Anwendung dieses Verfahrens ist jedoch dann ein-

geschränkt, wenn eine zweite Komponente an der Meßwellenlänge Eigenabsorption besitzt oder wenn sich die Absorption des Gesamtsystemes, z.B. durch Trübung, ändert.

Für diesen Fall muß die Meßserie an anderen Wellenlängen wiederholt werden oder die Extinktion an mehreren Wellenlängen gleichzeitig erfaßt werden.

Eine elegante Lösung dieses Problemes stellt die Zweiwellenlängenphotometrie dar: als Referenzstrahlung dient hier die Strahlung einer zweiten Wellenlänge, an der ein isosbestischer Punkt vorliegt oder an der die relevante Substanz nicht absorbiert. Da die so gebildete Extinktion die Differenz der Extinktionen an den beiden Wellenlängen darstellt, können die oben genannten Störungen ausgeglichen werden (4).

Die Methode, mehrere diskrete Wellenlängeneinstellungen eines Spektrometers schnell hintereinander zyklisch anzufahren, haben Klukas (5) und Streckert (6) angewendet, um schlecht getrennte Peaks im Eluat eines HPLC-Gerätes auflösen zu können. Ähnliches leisten kommerzielle, programmierbare Monochromatoren und entsprechende Spektrometerzusätze.

Ein alternativer Ansatz war die Bemühung, den Wellenlängenscan in einem Spektrometer so zu beschleunigen, daß der Zeitbedarf für die Registrierung der Extinktion in einem größeren Wellenlängenbereich in den Millisekundenbereich sinkt. Das übliche Verfahren, das

dispergierende Element, das Gitter oder Prisma, in seiner Winkelstellung zu verändern, ist wegen dessen Trägheitsmomentes nur in begrenztem Maße zu beschleunigen. Die von Gundermann und Bergmann (7) genannte Scanzeit von 0,5 s für einen Wellenlängenbereich von 200 nm, die sie bei Fluoreszenzmessungen mit einem modifizierten Prismenmonochromator erreichten, sei hier genannt.

Kürzere Scanzeiten lassen sich erreichen, wenn ein nahe der Fokalebene eingefügter, rotierender oder oszillierender Spiegel das aufgespannte Spektrum gegenüber dem feststehenden Austrittsspalt des Monochromators verschiebt. Ogan und Essig (8) erreichen mit einem Galvanometerspiegel Scanzeiten von 33 ms, Lübbers und Niesel (9) geben für ihr Doppelstrahlgerät mit rotierendem Spiegel Wiederholraten von 20 ms an. Denton (10) benutzt ein kommerzielles Rapidspektrometer mit einem magnetisch angetriebenen Oszillatorspiegel; die Scanzeiten betragen minimal 0,25 ms bei einer Wiederholrate von 5 ms. Für die Verwendung eines oszillierenden Spiegels spricht die Ansteuerbarkeit, jedoch treten Probleme in der Wellenlängenreproduzierbarkeit auf. Der Nachteil der Drehspiegelsysteme liegt in der langen Dunkelpause.

Ein alternatives System benutzt auf einer rotierenden Scheibe angebrachte Monochromator-Austrittsspalte; bei Drehung der Spaltscheibe wird ein Spektrum auf einem

Photomultiplier mit ausreichend großer Anode erfaßt.

Auf ausgefallene Methoden zur Veränderung des durchgelassenen Spektralbereiches wie elektrisches Scannen mithilfe eines Kristalles (11), die Benutzung eines Oszilloskop-Leuchtpunktes als Lichtquelle (12) oder die Verwendung nichtdispersiver Methoden (13) sei hier nur hingewiesen.

Der für diese Arbeit verwendete Schnellscan-Monochromator benutzt das wohl ausgereifteste Prinzip zur schnellen, mechanischen Wellenlängenselektierung: der Wellenlängenvorschub geschieht durch 24, auf einer rotierenden Trommel angebrachte Winkelspiegel (14), s.a. Kap. 3.1.1 .

Die beschriebenen eindimensionalen, d.h. mit einem Empfänger ausgestatteten Spektrometer werden zunehmend durch Multiplex-Verfahren ergänzt. Mit mehreren Detektoren, die nebeneinander in der Fokalebene eines Monochromators angebracht sind, werden hier Segmente des Spektrums simultan und unabhängig voneinander erfaßt, z.B. durch eine Reihe von Photodioden (15,16) oder eine Vidicon Röhre (17,18) - die von der Atomemissionsspektroskopie bekannte Polychromatoranordnung ist jedoch hier nicht gebräuchlich. Der Vorteil der genannten Multiplex-Verfahren liegt in der hohen Wellenlängenreproduzierbarkeit, der Ansteuerbarkeit und dem Multiplex-Vorteil; die Bedeutung dieser Verfahren zeigt sich in der Verfügbarkeit neuer, kommerzieller Geräte.

2.1.2. Datenerfassung in der Rapidspektroskopie

Zu Beginn der Entwicklung von Rapidspektrometern konnten die mit hoher Frequenz anfallenden Daten nur analog, insbesondere fotografisch registriert werden: zum einen, indem in einer Streak-Kamera der Film als fotografischer Detektor dient, zum anderen, indem eine Motorkamera das Bild eines Oszillografenschirmes fotografiert. So sieht die Grundausstattung des verwendeten Spektrometers die Darstellung von bis zu vier Spektren auf dem Schirm eines Speicheroszillografen als Ergebnis eines Meßzyklus vor. Eine Verbesserung erbrachte die analoge Datenerfassung mithilfe schneller UV-Lichtschreiber. Ein interessantes Verfahren benutzten Dye und Feldmann (19): Die Signale eines Meß- und eines Vergleichsstrahles, die durch einen Hochfrequenzchopper getrennt sind, werden analog logarithmiert und voneinander subtrahiert. Die so gebildete Extinktion zeichnet dann ein Magnetband on-line in analoger Form auf.
Erst mit der Verfügbarkeit leistungsfähiger Kleinrechner vereinfachte sich die Datenerfassung so, daß die Rapidspektroskopie breiteres Interesse finden konnte. Nun konnten Steuerung, Datenübernahme und Datenspeicherung in digitaler Form erfolgen. Hollaway (20) verwendete ein eigens konstruiertes Datenerfassungssystem, das 32 Intensitätsspektren mit je 256 Datenpunkten nach Triggerung aufzeichnet. Die

Daten können auf Magnetband oder Lochstreifen ausgegeben werden. Rose et al. (21) erfaßten die Meßdaten ihres Rapidspektrometers mit einem Minirechner in einfacher Form: Als Steuersignal dient nur das Triggersignal des Spektrometers, die Daten werden über analoge Schnittstellen des Rechners ein- und ausgegeben. Da ein Rechenprogramm die gesamte Steuerung des Meßablaufes übernehmen muß, können nur relativ geringe Datenraten realisiert werden. Ein anderes Konzept verwendeten Miller et al. (22). Sie entwarfen ein Interface für einen Minirechner, das einen A/D-Wandler steuert und über die Möglichkeit eines direkten Speicherzugriffes Daten im Minirechner abspeichert und zur Darstellung abruft. Der Rechner bleibt hier also weitgehend passiv und kann parallel andere Programme ausführen. Durch Verzicht auf Flexibilität in der Datenerfassung konnte hier eine Datenrate von bis zu 500 kHz erreicht werden. Andere Datenerfassungssysteme für Rapidspektrometer (23,24,25) liegen in ihrer Komplexität zwischen den beschriebenen Konzepten, beruhen aber durchweg auf der Benutzung eines zugeordneten Minirechners. Trotz digitaler Kopplung werden oft zur Logarithmierung und zum Nullabgleich analoge Komponenten aufgrund ihrer einfachen Anwendung und Schnelligkeit verwendet. Mikrorechnersysteme werden trotz ihres geringen Preises nur selten angewendet, obwohl sie bei entsprechendem Ausbau und Programmierung ähnliche Leistungen wie Minirechner erreichen (26).

2.1.3. Methoden zur Durchführung schneller chemischer Reaktionen

Die naheliegende Art , chemische Reaktionen zu untersuchen, besteht darin, die Reaktanden in einem Reaktionsgefäß zu vermischen und die Änderung der Konzentrationen anhand einer physikalischen Eigenschaft dieses Systemes zu verfolgen. Da so nur Reaktionen untersucht werden können, deren Halbwertszeit zumindest ähnlich der zur Eingabe und Vermischung notwendigen Zeit ist, führten Hartridge und Roughton (27) für schnellere Reaktionen die 'continuous-flow'-Methode ein: Zwei Reaktionslösungen werden kontinuierlich durch einen Mischkopf in einen Strömungsreaktor gedrückt, in dem sich der Fortgang der Reaktion an räumlich verschiedenen Punkten messen läßt. Um den hohen Bedarf an Reaktionslösung zu umgehen, verbesserte Roughton (28) diese Methode: Das aus dem Mischkopf austretende Reaktionsgemisch wird nach kurzer Zeit abrupt zum Stillstand gebracht. Die Reaktion des frischen Reaktionsgemisches kann nun bei ruhender Strömung nahe am Mischkopf verfolgt werden. Technisch geschieht das Abstoppen des Flüssigkeitsstromes durch Einschieben in eine mit Kolben versehene Spritze, deren Kolben dann von einem Anschlag gebremst wird. Solche 'Stopped-Flow'-Geräte stellen die wichtigste Methode zur Untersuchung von Reaktionen im Millisekunden- und Sekundenbereich dar.

Für schnellere Reaktionen wurden vor allen Dingen in den fünfziger Jahren eine Reihe verschiedener Verfahren entwickelt; hier sind vor allem Relaxationsmethoden mit Druck- oder Temperatursprung, Stoß- und Photolyseverfahren und Konkurrenzverfahren wie Fluoreszenzlöschung und NMR-Linienverbreiterung zu nennen. Abb. 2.1 zeigt die Einsetzbarkeit der genannten Methoden in Abhängigkeit von den Halbwertszeiten der zu untersuchenden Reaktion nach (29,30).

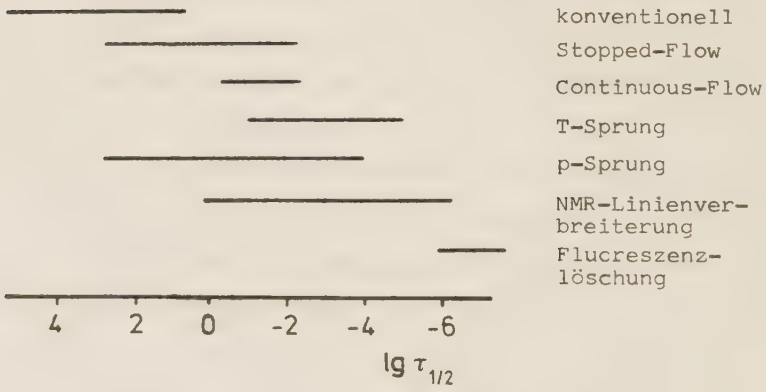


Abb. 2.1 Einsatzbereiche verschiedener Methoden zur Untersuchung von Reaktionsgeschwindigkeiten ($\tau_{1/2}$: Reaktionshalbwertszeit in Sekunden)

Die von verschiedenen Arbeitsgruppen entwickelten Stopped-Flow-Geräte (31,32,33), die zum Teil auch kommerziell angeboten werden, besitzen prinzipiell den gleichen Aufbau. Konstruktive Merkmale der Geräte bedingen Unterschiede in der Totzeit des Verfahrens (ca. 0,5 bis 10 ms) und in der Bandbreite der Temperierbarkeit (in erster Linie bestimmt durch das verwendete Material). Der Vorschub erfolgt pneumatisch, hydraulisch oder manuell; die Detektion der Reaktionsteilnehmer geschieht insbesondere durch absorptions- und fluoreszenzspektroskopische, konduktometrische und polarimetrische Verfahren.

Zum Teil sind die in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Rapidspektrometer auch mit Stopped-Flow-Geräten gekoppelt (19,23,25). Insbesondere die auf einem Vidicon-Detektor basierenden Systeme werden zu diesem Zweck angewendet, z.B. von Milano (33) und Nieman (34), da dieser Typ den Vorteil der elektronischen Kontrolle über die Position des Elektronenstrahles, Scan-Zeiten und Integrationszeiten bietet. Die Eignung solcher Systeme für die Untersuchung komplexer Reaktionssysteme konnten Hollaway (20) und Hoffmann (35) nachweisen.

2.2. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine mechanische Schnellscan-Apparatur für das UV- und sichtbare Spektralgebiet unter Verzicht auf komplexe, apparative Komponenten zu einem rechnergestützten Absorptions-Spektrometer zu erweitern, das die Untersuchung schneller, zeitabhängiger Vorgänge ermöglicht.
Ein Mikrorechner soll zusammen mit einem Transientenrecorder das System kontrollieren und seine Daten erfassen und damit so selbstständig machen, daß aus den digitalisierten Rohdaten die Extinktionswerte der 'Reaktionsspektren' ermittelt und dargestellt werden können. Es soll gezeigt werden, daß sich der Mikrorechner bei entsprechender Programmierung verschiedenen Problemstellungen anpassen kann.
Meßwerte sollen auf ein zentrales Labordatensystem übertragen und dort unter verschiedenen Gesichtspunkten ausgewertet werden.
Für das Spektrometersystem sind Leistungsdaten zu ermitteln; insbesondere das Problem des Signal-Rausch-Verhältnisses und Methoden zur Verbesserung dieses Wertes sind dabei zu berücksichtigen.
Als Anwendungsbeispiele sollen mit dem Spektrometersystem zwei Reaktionssysteme ausgewertet werden:
Die als Zhabotinsky-Belousov-Reaktion bekannte oszillierende Reaktion soll in einer Meßküvette durchgeführt

und mithilfe von Methoden der Mehrkomponentenanalyse ausgewertet werden.

In einer Stopped-Flow-Plattform soll die Untersuchung der Dissoziationsreaktion des $(N(SCF_3)_2)_2$ durchgeführt werden. Ziel ist die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten und der Aktivierungsenergie. Für diese Messung ist die Anpassung der Plattform an das Spektrometer und die Messung mit Licht fixierter Wellenlänge notwendig.

3. Beschreibung der Meßapparatur

3.1. Das Meßsystem

Das Meßsystem besteht aus folgenden Komponenten:

- dem Spektrometerteil mit Lichtquelle, Monochromator, Empfänger und Verstärker (s.a. Abb. 3.2)
- dem Mikrorechnersystem mit Transientenrecorder und den zugehörigen Ein- und Ausgabegeräten
- dem Labordatensystem, an das der Mikrorechner über einen Rechner gekoppelt ist.

Abbildung 3.1 stellt das Meßsystem als Blockschema mit seinen grundlegenden Kopplungen dar.

Das vom Spektrometerteil ST fortlaufend abgegebene, analoge Signal wird in drei Stufen weiterverarbeitet.

Der Transientenrecorder TR digitalisiert das Signal, speichert die Intensitätswerte eines Meßzyklus punktweise ab und stellt sie auf einem Bildschirm dar. So ist die Überwachung und Justage des Spektrometerbetriebes möglich.

Am Ende eines Zwischenspeicherzyklus (je ein Spektrum) kann die gespeicherte Information über einen direkten Speicherzugriff vom Mikrorechnersystem MR übernommen und abgespeichert werden. Nach Ablauf eines Meßprogrammes erfolgt daraus die Berechnung der Extinktionswerte.

Die so reduzierten Daten werden auf dem Massenspeicher eines zentralen Rechners R abgelegt und stehen dort zur weiteren Auswertung zur Verfügung.

In jeder Stufe ist also eine Datenreduktion möglich; das

System kann jeweils ohne die übergeordneten Komponenten betrieben werden.

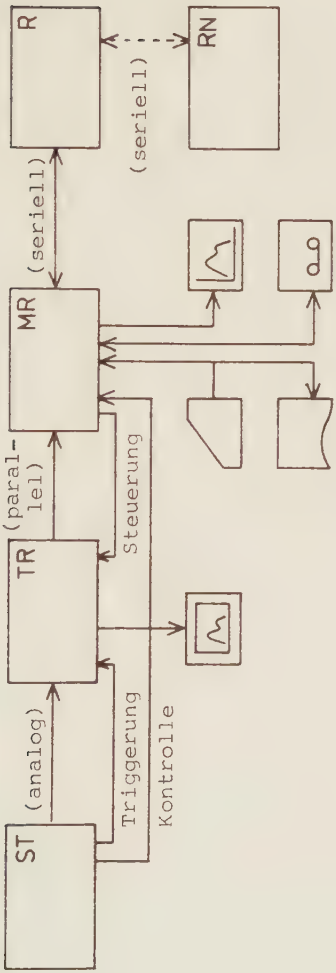


Abb. 3.1 Blockschema des verwendeten Meßsystems

ST : Spektrometerteil
TR : Transientenrecorder
MR : Mikrorechner
R : zentraler Rechner
RN : weitere Komponenten des Rechnernetzes

3.1.1. Der Spektrometerteil

Der Monochromator

Als Monochromator dient ein Schnellscan-Monochromator Norcon 501 [1]. Er ist nach dem Czerny-Turner-Prinzip aufgebaut (s. Abb. 3.2); durch eine Winkelspiegelanordnung anstelle eines Mittelspaltes - ähnlich dem Vorschlag von Walsh (36) - wird ein zweifacher Durchgang der Strahlung durch den Monochromator erreicht. Die Kollimatorbrennweite beträgt 0,4 m, die Apertur ist f/5,5. Als dispergierendes Element dient das Plangitter G mit einem Blazewinkel für 320 nm (1. Ordnung) und mit 258 Linien/mm bei einer Breite von 10 cm. Daraus berechnet sich ein theoretisches Auflösungsvermögen von 50200. Der Wellenlängenvorschub geschieht dadurch, daß bei feststehendem Gitter der in der Zwischenfokalebene angebrachte Winkelspiegel W durch diese Ebene bewegt wird. Zu diesem Zweck sind 24 Winkelspiegel an der Außenfläche einer massiven Trommel angebracht, die mit vorwählbarer, konstanter Geschwindigkeit rotiert. Jeder Spiegel erzeugt einen Wellenlängenscan in einem durch die Winkelstellung des Gitters bestimmten, ca. 280 nm weiten Spektralbereich, so daß bei der maximalen Trommeldrehzahl von 1800 U/min Wiederholzeiten von 1,25 ms bei einer Dunkelphase von 0,25 ms erreicht werden. Der zweifache Durchgang des Strahlenganges durch den Monochromator verdoppelt die Dispersion, leistet jedoch nicht die Streulichtreduzie-

1) Fa. Norcon, South Norwalk, USA

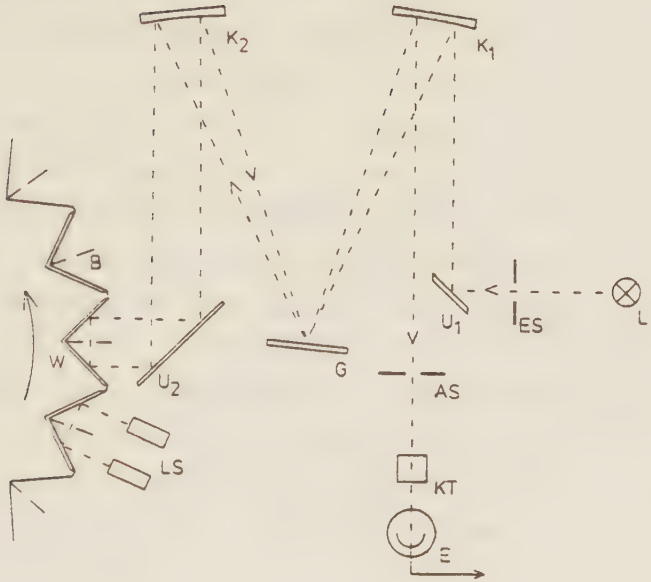


Abb. 3.2 Aufbau des Rapispektrometers

L	: Lichtquelle	B	: Blende in der Fokalebene
ES	: Eintrittsspalt	W	: Winkelspiegel
AS	: Austrittsspalt	LS	: Lichtschranke zur Triggerung
U_1,U_2	: Umlenkspiegel	KT	: Küvette
K_1,K_2	: Kollimatorspiegel	E	: Empfänger
G	: Gitter		

rung eines echten Doppelmonochromators, da die in der Winkelhalbierenden der Winkelspiegel angebrachte Blende B nur grob spektral aussondert. Als Eintritts- und Austrittsspalt dienen gerade Spalte mit 0,02 bis 2 mm Breite (in der Regel wird der 0,5 mm-Spalt verwendet).

Abbildung 3.2 zeigt den vollständigen Strahlengang des Monochromators mit den zugehörigen Komponenten des Spektrometers. Da der Monochromator entgegen dem vom Gerätehersteller vorgesehenen Betrieb in umgekehrter Richtung durchstrahlt wird, war es notwendig, die nullte Ordnung des Gitters zum Teil auszublenden. Durch Einfügung streifenförmiger Blenden wurde außerdem eine verbesserte Konstanz des Meßsignales über die Wellenlänge erreicht.
Der Beginn jedes Scans wird angezeigt durch das Triggersignal einer Reflexionslichtschranke S, die auf den jeweils vorhergehenden Spiegel justiert ist; eine weitere Lichtschranke markiert einen Spiegel zur Nummerierung.

Lichtquellen

Die Lichtquelle des Spektrometers wird durch eine Cassegrain-Optik auf den Eintrittsspalt des Monochromators fokussiert. Es stehen folgende Lampen zur Verfügung:

- 150 W Halogenlampe [1)]
- 30 W D_2-Lampe [2)]
- 150 W Xenon-Lampe [3)].

---

1) Fa. Philips, Eindhoven, Niederlande
Netzgerät: Kepco JQE, Fa. Kepco, Flushing, USA

2) Fa. Manufacturers Supply, Southhampton, Großbritannien
Netzgerät: Fa. Manufacturers Supply

3) Fa. Colora Meßtechnik, Lorch/Württ.
Netzgerät: Eigenbau der Werkstatt der Abteilung für Chemie, RUB Bochum

Zum Betrieb dieser Lampen sind hochstabilisierte Netzgeräte notwendig, die eine 50 Hz-Restwelligkeit von nur wenigen Promille aufweisen.

Probenraum

Der Probenraum(s. Abb. 3.2) ist durch einen Balgen mit dem Monochromator verbunden; er trägt auf einem Schlitten zwei 1 cm Quarzküvetten, die wechselweise von außen in den Strahlengang eingeschoben werden können. Das Strahlenbündel, das den Austrittsspalt des Monochromators verläßt, wird durch eine zweite Cassegrain-Optik auf die Mitte der Küvette fokussiert. Hinter der Küvette ist der Empfänger am Probenraum angesetzt.
Der Versuch, eine Pseudo-Zweistrahlmessung zu realisieren, indem ein halbdurchlässiger Spiegel vor der Küvette einen Teil der Strahlung als Vergleichsstrahl auf einen zweiten Empfänger wirft, war nicht erfolgreich, da die Signaldrift sich nicht verbesserte, das Signal-Rauschverhältnis jedoch erheblich vermindert wurde.
Alternativ zu dem beschriebenen Probenraum läßt sich die Stopped-Flow-Plattform mit ihrer Küvette einsetzen, an die ebenso der Empfänger direkt angesetzt ist.

Empfänger

Als Empfänger dient ein Photomultiplier R 176 [1], ein

---

1) Fa. Hamamatsu, Tokio, Japan

Head-on-Typ mit verbesserter Empfindlichkeit im ultravioletten Spektralbereich. Gegen magnetische Störungen ist er durch einen Metallmantel geschützt. Die Versorgungsspannung des Photomultipliers liefert ein Hochspannungsnetzteil [1], bzw. das Hochspannungsnetzteil der Stopped-Flow-Apparatur. Die Signalverstärkung geschieht nach Impedanzwandlung mit einem Vorverstärker [2], bzw. durch den photometrischen Verstärker [3] der Stopped-Flow-Apparatur.

Den Herren Ing. grad. R. Singer und U. Spitz danke ich für die Unterstützung bei Aufbau und Wartung der elektronischen Komponenten des Meßsystemes

1) Typ HVS 50, Fa. Norcon, South Norwalk,USA
2) Typ PC-1F, Fa Norcon
3) Typ D-131, Fa. Durrum, Palo Alto, USA

3.1.2. Das Mikrorechnersystem

Zwischenspeicherung durch den Transientenrecorder

Als Transientenrecorder dient ein digitaler Speicheroszillograph [1], der in einem Ringschieberegister 1024 Meßpunkte mit einer Auflösung von 8 bit abspeichern kann. Auf einem parallel geschalteten Bildschirm wird der aktuelle Inhalt des Datenspeichers repetierend dargestellt. Die Registrierzeiten und damit der Takt der A/D-Wandlung können in Stufen von 0,5 ms bis 20 s an die Scanzeiten des Spektrometers angepaßt werden; die Eingangsempfindlichkeit kann auf die vom Signalverstärker gelieferte Spannung abgestimmt werden. Die Registrierung des Signales löst das analoge Triggersignal des Spektrometers aus; da der Transientenrecorder in der Betriebsart 'Single-Scan' benutzt wird, muß seine Triggerfunktion vor jedem Aufnahmezyklus aktiviert werden.

Der Mikrorechner

Der verwendete Rechner sei im folgenden als Mikrorechner bezeichnet, da er auf einem Mikroprozessor als CPU basiert, nur mit Maschinensprache zu programmieren ist und keine komplexen Schnittstellen besitzt (26). Kernstück des Mikrorechnersystemes ist der Einplatinenrechner KIM-1 [2] mit dem weitverbreiteten Mikroprozessor 6502

---

1) Typ 802, Fa. Gould-Biomation, Cupertino, USA
2) Fa. MOS Technology, Norristown, USA

als CPU, die von einem 2 K-Byte Betriebssystem unterstützt wird. Zur Ausstattung des KIM-1 gehören

- eine Hexadezimaltastatur mit sechs Steuerbefehlen, Einzelschrittschaltung und Siebensegmentanzeige
- 15 einzeln ansprechbare, parallele I/O-Kanäle
- eine Schnittstelle zur Abspeicherung von Speicherinhalten auf einem handelsüblichen Tonbandgerät
- eine softwaregesteuerte, serielle Schnittstelle.

Zur Erweiterung des 1,25 K-Byte RAM-Speichers des KIM-1 ist eine 16 K-Byte RAM-Karte [1] vorhanden; darüberhinaus sind auf einer Zusatzplatine zwei selbstprogrammierte EPROM-Speicherbausteine und ein zusätzlicher I/O-Baustein angeschlossen, mit dem der Mikrorechner mit Steuer- und Kontrolleitungen des Transientenrecorders und der DMA-Logik verbunden ist. Der serielle Ausgang des Mikrorechners wurde mit zwei 20 mA-Schnittstellen versehen, die durch einen mechanischen Schalter anwählbar und durch Optokoppler galvanisch entkoppelt sind.
Die Programmierung des Systemes erfolgt über die Rechnertastatur in hexadezimal-codierter Maschinensprache; Abb. 3.3 gibt einen Überblick über die Belegung des vorhandenen Speicherplatzes.

---

1) Fa. Astronic, München

Herrn Dr. U. Weber danke ich für die gute Zusammenarbeit bei der Nutzung des Mikrorechners.

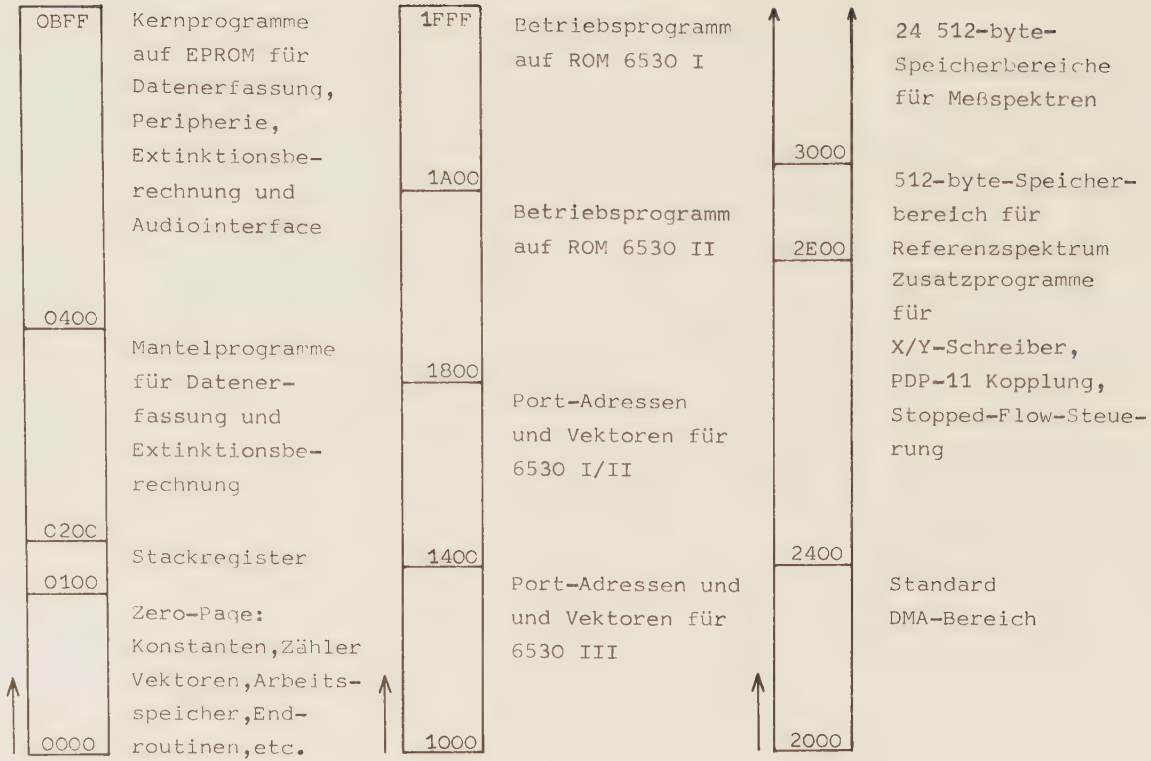


Abb. 3.3 Belegung des KIM-1 Speicherbereiches

(Die Adressen sind hexadezimal codiert)

Peripherie des Mikrorechners

Neben der Tastatur und Anzeige des KIM-1 verfügt das Rechnersystem über weitere Ein- und Ausgabemedien. Zur Ein- und Ausgabe alphanumerischer Zeichen dient ein Metallpapierdrucker [1] und eine Tastatur [1], die gemeinsam an eine der seriellen Schnittstellen angeschlossen sind.

Zur graphischen Darstellung von Datenfeldern steht ein X/Y-Schreiber zur Verfügung; zur Ausgabe der Daten dienen hier die parallelen I/O-Kanäle. Zwei 12-bit D/A-Wandler [2] wandeln und speichern nach einem entsprechenden Speicherpuls vom Rechner die angelegten Daten und steuern so die beiden Kanäle des Schreibers. Über ein Relais wird die Feder des Schreibers betätigt. Über die gleiche parallele Schnittstelle lassen sich eine Lochstreifenstanze und ein -Leser ansteuern; der Anschluß ist mechanisch umschaltbar.

Die Audioschnittstelle des KIM-1 bedient einen handelsüblichen Kasettenrecorder, der zur einfachen Abspeicherung von Daten und Programmen dient. Mithilfe eines verbesserten Betriebsprogrammes (37) benötigt das Schreiben bzw. Lesen von 1 K-Byte Speicherinhalt ca. 23 s.

---

1) Fa. Datamega, Putzbrunn b. München
2) DAC 80 B, Fa. Burr-Brown, Stuttgart

Das DMA-Interface

Die Übernahme der im Transientenrecorder zwischengespeicherten Meßdaten in den Speicher des Mikrorechners muß über einen direkten Speicherzugriff (DMA) erfolgen, da ein softwaregesteuerter Datentransfer über die I/O-Ports und den Akkumulator nicht schnell genug wäre. Nach Abschluß eines Registrierzyklus des Transientenrecorders hält die DMA-Logik den Mikroprozessor an, liest den Speicherinhalt punktweise aus und speichert ihn in einem vorwählbaren Bereich des Rechnerspeichers ab. Mit einer Auslesefrequenz von 0,5 MHz kann der vollständige Inhalt des Speichers innerhalb von 2 ms übertragen werden. Eine genauere Beschreibung der Funktion des Interface gibt Anhang 1.

Kopplung mit dem Labordatensystem

Über eine serielle Schnittstelle ist das Mikrorechnersystem mit einem zentralen Rechner [1)] gekoppelt. Die Übertragung erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 4800 Baud im Halb-Duplex-Betrieb über eine Entfernung von ca. 50 m. Die Daten werden als 8-bit-Binärwerte, Steuerzeichen als ASCII-Zeichen übertragen. Das Senden von 10 K-Byte Daten auf eine Wechselplatte benötigt ca. 7 s, auf eine Floppy-Disk ca. 13 s.

---

1) PDP 11/03, Fa. Digital Equipment, Maynard, USA

3.1.3. Die Stopped-Flow-Plattform

Für die Stopped-Flow-Messungen wurde eine Stopped-Flow-Plattform Durrum D-110 [1] benutzt. Ihren prinzipiellen Aufbau zeigt Abbildung 3.4. Die von den abnehmbaren Vorratsspritzen S_1 und S_2 in die Treibspritzen S_3 und S_4 gebrachten Reaktionslösungen werden durch die pneumatische Schubstange PS durch den Mischkopf M, die Meßküvette K in die Stoppspritze S geschoben. Im Laufe der Füllung dieser Spritze stößt ihr Kolben gegen die Stopplatte SP, sodaß der Flüssigkeitsstrom im gesamten System schlagartig zum Stehen kommt. Das kurz zuvor durch den Triggerkontakt TK ausgelöste Triggersignal dient als Startsignal für die Datenerfassung.

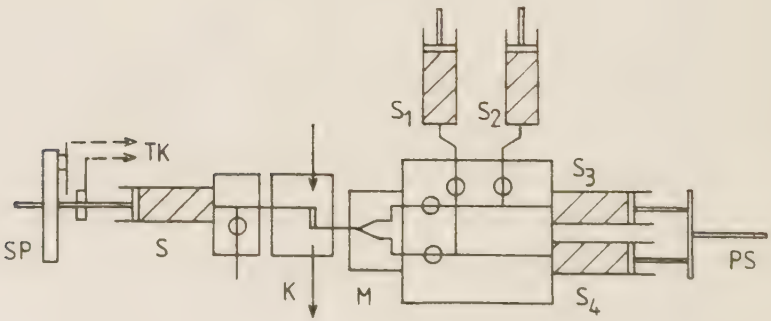


Abb. 3.4 Aufbau der Stopped-Flow-Plattform

1) Fa. Durrum, Palo Alto, USA

Bei einem Verbrauch von ca. 300 µl für jede Auslösung lassen sich mit einem Treibspritzenvolumen von 2 ml bis zu sechs identische Reaktionsabläufe registrieren. Eine Thermostatisierung der Spritzen, des Ventilblockes und der Meßküvette ist durch umgewälztes Wasser im Bereich von 15-40 °C möglich. Die Meßküvette selbst hat eine Schichtdicke von 2 cm und ein Volumen von von 20 µl.

3.1.4. Stopped-Flow-Messungen bei fester Wellenlänge

Für Messungen mit der Stopped-Flow-Plattform mit Licht einer fixierten Wellenlänge wurde die Plattform mit einem Prismenmonochromator PMQ II [1] kombiniert.
Die Plattform ist auf einer Grundplatte befestigt, rechtwinklig dazu stehen auf einer optischen Bank eine Leuchte [1], der Monochromator und ein justierbarer Mikroilluminator [1], der in einem Abstand von 7 cm hinter dem Austrittsspalt des Monochromators ein ca. 0,5 mm breites Bild des Eintrittsspalt erzeugt. Dieses Bild ist auf die Mitte der Küvette justiert; der Zwischenraum ist mit einem Balgen abgedeckt. Auf der anderen Seite der Stopped-Flow-Küvette ist ein Photomultiplier angeflanscht.

---

1) Fa. Carl Zeiss, Oberkochen

3.2. System-Software

Die zum Betrieb des Spektrometers notwendige Software für die beiden verwendeten Rechner gliedert sich in folgende, grundlegende Bestandteile:

- Ein Meßprogramm erfaßt im Zusammenspiel mit dem Transientenrecorder die Meßdaten und legt sie ggf. mit Auswahl oder Zusammenfassung unbearbeitet ab.
- Die Berechnung der Extinktion erfolgt nach Beendigung eines Meßzyklus; die aus den Rohdaten errechneten Extinktionswerte überschreiben diese an der entsprechenden Speicherstelle.
- Zur Datenausgabe werden Ein-/Ausgabegeräte des Mikrorechnersystemes durch entsprechende Programme angesteuert.
- Mit einem Datenübertragungsprogramm können Meßdaten mit dem zentralen Rechner ausgetauscht werden.
- Auf dem zentralen Rechner werden Korrekturrechnungen für die übertragenen Spektren durchgeführt.

Die Leistungen der Mikrorechner-Programme können durch ein übergeordnetes Programm, das einbuchstabige Befehle von der Tastatur erkennt und notwendige Parameter annimmt, abgerufen werden. Ein einfaches Protokoll auf dem Drucker ermöglicht die Dokumentation der Meß- und Ausgabevorgänge.

3.2.1. Datenerfassung

Für die Bestimmung eines Absorptionsspektrums mit dem beschriebenen Einstrahlspektrometer sind grundsätzlich zwei nacheinander auszuführende Messungen notwendig:

- Registrierung des spektralen Strahlungsflusses $\Phi(\lambda)$ des Gerätes als Funktion der Wellenlänge mit der untersuchten Probe im Strahlengang
- Registrierung des spektralen Strahlungsflusses $\Phi_o(\lambda)$ unter gleichen Bedingungen mit einer Referenzprobe im Strahlengang.

Die Meßgröße, die als Intensität $I(\lambda)$, bzw. $I_o(\lambda)$ bezeichnet wird, ist in beiden Fällen der Photostrom des Empfängers. Beide Messungen erfolgen punktweise in digitaler Form. Anfangswellenlänge und Wellenlängeninkrement sind dabei durch Parameter des Spektrometers und des Transientenrecorders fixiert.

Registrierung des Probensignales

Während das Spektrometer mit vorgegebener Wiederholfrequenz sein analoges Signal $I(\lambda)$ zusammen mit dem Triggerstartsignal im freien Durchlauf an den Transientenrecorder abgibt, muß das Meßprogramm zur Erfassung eines Spektrums

- die Triggerfunktion des Recorders aktivieren
- die Desaktivierung der DMA-Logik aufheben

- die DMA-Basisadresse eintragen
- den NMI-Interrupt-Vektor definieren.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, wird der nachfolgende Scan des Spektrometers hardwaregesteuert in den gewählten Speicherbereich übertragen, der mit der Basisadresse beginnt. Nach Beendigung der Übertragung startet das DMA-Interface das Programm mithilfe eines NMI-Interrupts wieder neu.

Werden für einen Reaktionsverlauf mehrere Spektren nacheinander registriert, so hat das Programm weitere Kontrollfunktionen zu erfüllen:

- Start der Aufnahmeroutine nach Abfrage der Triggerung durch die Stopped-Flow-Plattform und Bestimmung der Zeit bis zum ersten, registrierten Spektrum (Start auch über die Starttaste der Rechnertastatur möglich)
- Kontrolle der Zahl der aufzunehmenden Spektren, der Zahl der Akkumulationen und der Zahl der Leerspektren
- Kontrolle der Nummer des Spiegels, mit dem ein Spektrum aufgenommen wurde
- Eintragen der Spiegelnummer und der Akkumulationszahl
- Veränderung des NMI-Interrupt-Vektors.

Das Datenerfassungsprogramm besteht aus drei Teilen; durch Eintragen einer Sprungadresse in den NMI-Vektor vor der DMA-Phase wird festgelegt, in welchem Teil das Programm nach der DMA-Phase fortzuführen ist. Dabei haben die Interrupt-Routinen folgende Bedeutung:

- Interrupt 1: Leerregistrierung ohne Veränderung der

Zähler

- Interrupt 2: Registrierung bzw. Akkumulation nach vorgegebener Meßfolge
- Interrupt 3: Abschluß des Meßzyklus.

Abbildung 3.5 zeigt ein Flußdiagramm dieses Programmes.

Das Datenerfassungsprogramm wurde alternativ für Registrierzeiten von 1 und 50 ms für ein volles Spektrum entwickelt.

Im Falle des 50 ms-Scans überträgt die DMA-Logik den vollen Inhalt des Recorderspeichers bei jedem Durchlauf in den gleichen Speicherbereich. Bis zur nächsten DMA-Aktivität, d.h. während der Transientenrecorder die Daten des nächsten Scans sammelt, kann das Programm in einer Zeit von ca. 60 ms die Daten reduzieren, z.B. auswählen oder zusammenfassen, und in andere Speicherbereiche umsetzen. In der Regel werden die Signalwerte von jeweils vier aufeinanderfolgenden Punkten akkumuliert und als 16 bit-Binärwerte in eine durch eine Hexadezimalzahl gekennzeichneten Speicherbereich (512 Byte) übertragen. Der freie Speicherbereich von 12 K-Byte faßt so maximal 24 Registrierungen mit je 256 Punkten.

Im Falle des 1-ms-Scan ist eine Bearbeitung, Umsetzung und Akkumulation der übertragenen Daten nicht möglich; außerdem kann nur jeder dritte Scan erfaßt werden. Da jeder Scan in einen eigenen Speicherbereich eingetragen werden muß, ist die DMA-Basisadresse für jeden

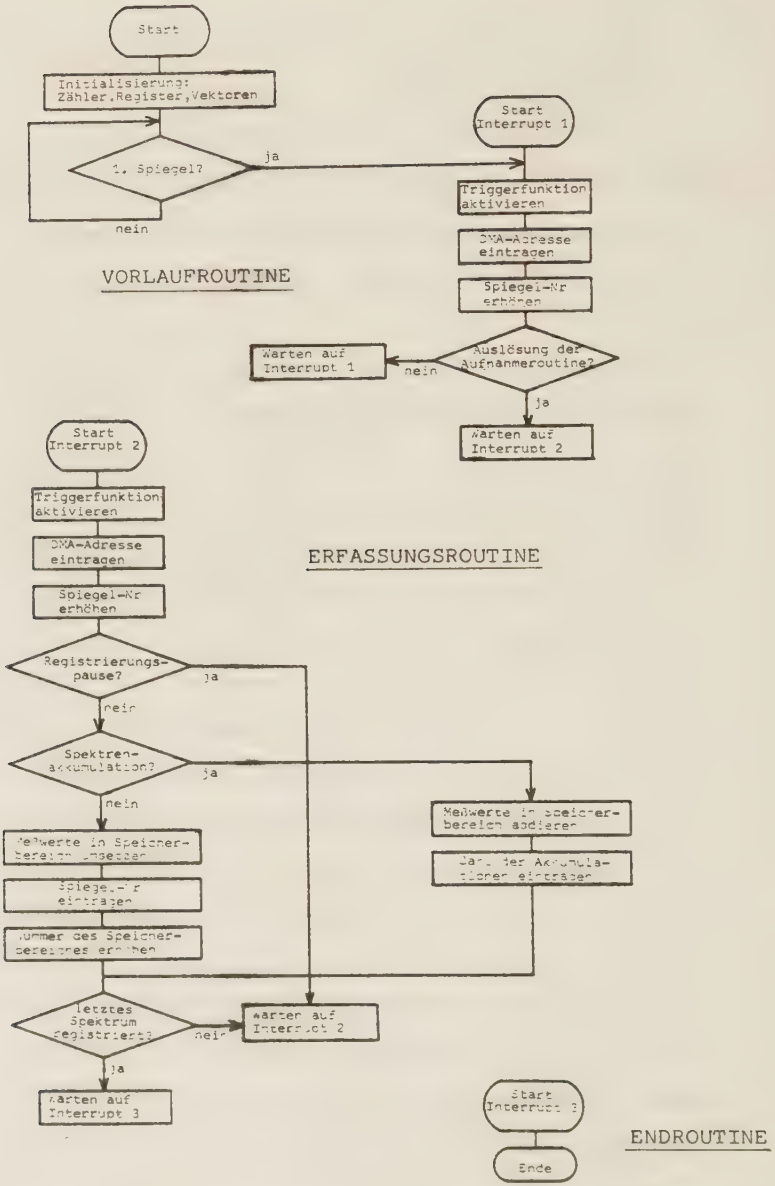


Abb. 3.5 Flußdiagramm des Datenerfassungsprogramms

Scan neu zu definieren. Außerdem wird, um Speicherplatz zu sparen, die DMA-Übertragung auf jeden zweiten Wert beschränkt. Nach einem Meßzyklus erfolgt dann die Umsetzung der 512 8-bit-Werte auf 256 16-bit-Werte durch Zusammenfassung von je 2 Werten, um die Meßdaten in gleicher Weise wie die des 50-ms-Scans weiterverarbeiten zu können.
Abbildung 3.6 zeigt die Zeitdiagramme der Datenerfassung für die beiden verwendeten Scangeschwindigkeiten.

In einer weiteren Variante ermöglicht das Datenerfassungsprogramm, Einzelspektren zu registrieren, die über alle, auf der Trommel vorhandenen Spiegel, also 24-fach akkumuliert sind.

Registrierung des Referenzsignales

Als Referenzsignal werden die n-fach akkumulierten Spektren aller Spiegel benutzt; die Punktauswahl muß dabei der des Probensignales entsprechen. Werden jeweils vier Meßpunkte zusammengefaßt, so darf die Akkumulation , ohne den Zahlenbereich einer 16-bit-Binärzahl zu überschreiten, nur zweifach erfolgen.
Die Aufnahme geschieht mit einem modifizierten Datenerfassungsprogramm, das die Meßwerte in einem festgelegten Speicherbereich ablegt (vgl. Abb. 3.3).

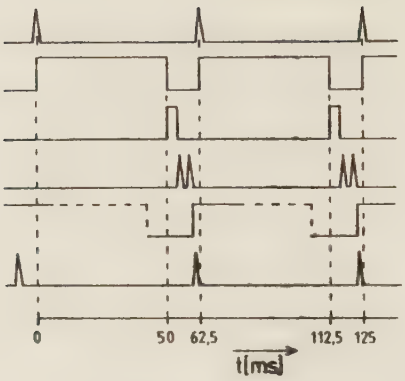


Abb. 3.6 a Zeitdiagramm der Datenerfassung für den 50 ms - Scan

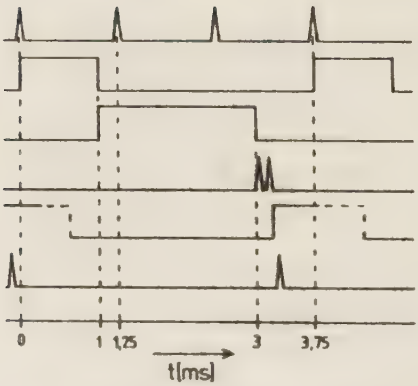


Abb. 3.6 b Zeitdiagramm der Datenerfassung für den 1 ms - Scan

3.2.2. Berechnung der Extinktion

Aus dem gespeicherten Referenzsignal und den bis zu 24 Probensignalen werden in einem dritten Schritt die jeweiligen Extinktionswerte berechnet. Abbildung 3.7 zeigt ein Beispiel der entsprechenden Signale und die berechneten Extinktionswerte.

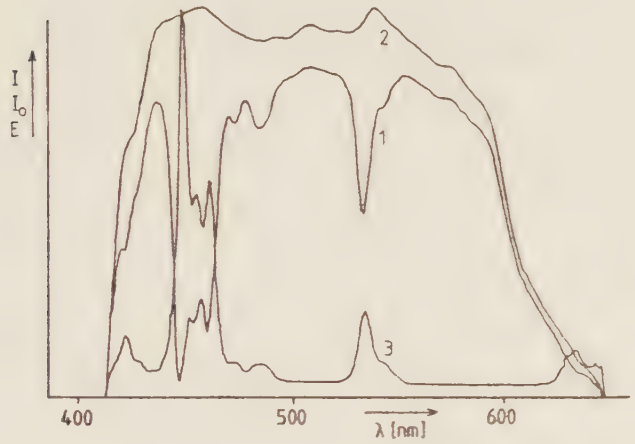


Abb. 3.7 Registrierte Meßsignale I (1), I_o (2) und die daraus berechnete Extinktion (3)

Zur Berechnung der Extinktion sind zunächst die unterschiedliche Zahl der Akkumulationen in Proben- und Referenzregistrierung auszugleichen. Ist beim Referenzsignal für n Durchläufe bei 24 Spiegeln die Zahl der Akkumulationen 24n, die des Probensignales m, so sind alle Daten des Probensignales mit dem Faktor $q = 24n/m$

zu multiplizieren; da nur mit ganzzahligen Binärwerten gerechnet wird, müssen n und m so gewählt sein, daß auch q ganzzahlig ist.

Alle Messungen sind Rohdaten mit lebendem Nullpunkt, d.h. sie weisen einen über den gesamten Wellenlängenbereich konstanten Basiswert auf, da die Nullabstimmung des Transientenrecorders so eingestellt sein muß, daß auch verrauschte Meßwerte in jedem Punkt ≥ 0 sind; andernfalls wird fehlerhaft registriert. Dieser Basiswert wird ermittelt als Mittelwert der Messung in der Dunkelphase des jeweiligen Scans oder aus den Dunkelphasen aller Scans und von allen Meßwerten subtrahiert. Die Berechnung der Extinktion

$$E(\lambda_i) = -\lg \frac{I(\lambda_i)}{I_o(\lambda_i)} \qquad (3.1\ a)$$

$$= \lg I_o(\lambda_i) - \lg I(\lambda_i) \qquad (3.1\ b)$$

geschieht dann punktweise nach der Definitionsgleichung 3.1 b. Da die Logarithmierung nach dem in Anhang 1 beschriebenen Verfahren mit kurzer Ausführungszeit programmiert werden konnte, wurde die doppelte Logarithmierung nach 3.1 b aufgrund der besseren Richtigkeit vorgezogen.

Da zu kleine I- und I_o-Werte zu Extinktionswerten mit so großen Fehlern führen, daß eine Auswertung nicht mehr sinnvoll ist, wird zum einen als Arbeitsbereich der Bereich gewählt, in dem das Referenzsignal eine wählbare Grenze (ca. 5% des Maximalwertes) überschreitet, zum

anderen erhalten Extinktionswerte mit einem Zahlenwert >2 den Wert 2. Weiterhin werden zur Vermeidung negativer Extinktionswerte (aufgrund von Rauschen oder Eigenheiten einzelner Spiegel) alle Extinktionswerte um 1,00 erhöht. Der so ermittelte Wert überschreibt die Werte der Probenmessung an der entsprechenden Stelle (vierstellige BCD-Form mit drei Nachkommastellen).

Abbildung 3.8 zeigt ein Flußdiagramm des Programmes zur Extinktionsberechnung. Die gesamte Routine hat für ein Spektrum mit 256 Punkten eine Ausführungszeit von 1 s. Mithilfe von 30, durch Zufallszahlen ermittelter Meßwerte wurde die Genauigkeit des Verfahrens mit einer Standardabweichung von 0,00035 bestimmt; die Abweichung vom wahren Wert betrug im Mittel -0,00006 .

3.2.3. Ansteuerung der Peripherie

Zur Ansteuerung der Peripherie des Mikrorechners wurden Programme erstellt, die im Dialog über Drucker und Tastatur die notwendigen Parameter erfragen und dann die Daten über die Schnittstellen des Systems den Geräten in geeigneter Form zur Verfügung stellen. Die Ausgabe und Annahme serieller, ASCII-codierter Zeichen geschieht dabei mithilfe von Unterprogrammen des Betriebssystemes.
Das Druckprogramm leistet im einzelnen:
- Erstellen einer Programmliste im Maschinencode mit

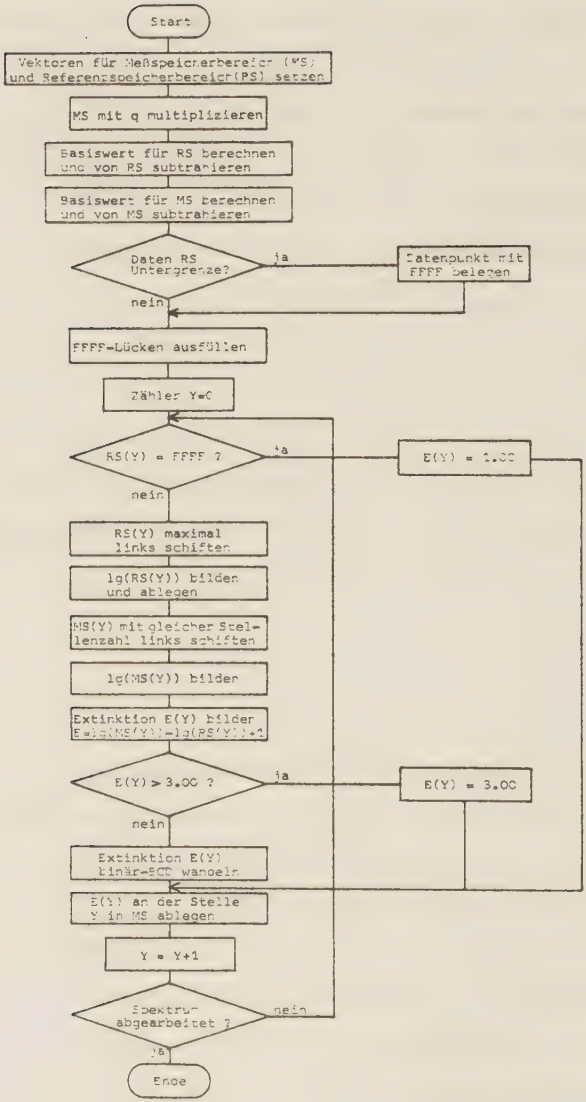


Abb. 3.8 Flußdiagramm des Mikrorechnerprogrammes zur Extinktionsberechnung eines Spektrums

den Anfangsadressen der Befehle
- Ausdruck von Speicherbereichen als BCD- oder Binärinformation in wählbarer Schrittweite und Segmentbreite
- Ausdruck von Speicherinhalten, die zur gleichen Wellenlänge gehören.

Das Plotprogramm leistet:
- Auszeichnen von Spektren, die als 8-bit oder 16-bit Binär- oder BCD-Information codiert sind
- Steuerung der Geschwindigkeit des X-Vorschubes in Abhängigkeit von der Steigung und 10-Punkt-Interpolation zwischen den Datenpunkten
- Auszeichnen einer Reihe von Spektren oder Spektrensegmenten
- Erstellung eines Koordinatensystemes.

3.2.4. Datenübertragung zum zentralen Rechner

Für den Datentransfer zwischen Mikrorechner und dem zentralen PDP-Rechner sind für beide Rechner entsprechende Programme erforderlich. Ihre Entwicklung geschah nach folgenden Gesichtspunkten:
- Zur Ausnutzung der Baudrate werden die Daten als Blöcke mit je 512 8-bit Werten übertragen.
- Als Handshaking-Signal zur Anforderung des nächsten Blockes dient eine 8-bit Checksumme, die als Summe aller gesendeten bzw. empfangenen Daten gebildet wird.

Die Checksumme wird vom Daten sendenden Rechner überprüft.

- Fehlermeldungen werden auf beiden Rechnern angezeigt; auf der Konsole des Minirechners erfolgt ein Kommentarausdruck.
- Senden und Empfangen von Daten geschieht immer unter Angabe eines Dateinamens mit Spezifikation des Speichermediums und des Dateityps.
- Ist das Programm des zentralen Rechners mit der Datenübertragung eines zweiten Mikrorechners beansprucht, so erhält der anmeldende Mikrorechner ein entsprechendes Zeichen, das ihn veranlaßt, seine Anmeldung in einem Takt von 0,25 s zu wiederholen.

Das Mikrorechnerprogramm erfragt im ersten Teil die notwendigen Parameter der Übertragung im Dialog über den Drucker und die Tastatur (s. Tab.3.1); danach ist die Schnittstelle umzuschalten und die eigentliche Übertragung zu starten.

Ausdruck	Eingabe
Übertrag. (T/R):	T (für Senden) R (für Empfangen)
Datei:	DEV:NAME.TYP
von Block:	n = Nummer des ersten zu übertragenden Blockes
bis Block: (nur für Senden)	m = Nummer des letzten zu übertragenden Blockes
BCD (J/N):	J (Daten werden BCD-binär bzw. binär-BCD gewandelt) N (keine Wandlung)
Umschalten !!	

Tab. 3.1 Parameter-Eingabe zur Datenübertragung

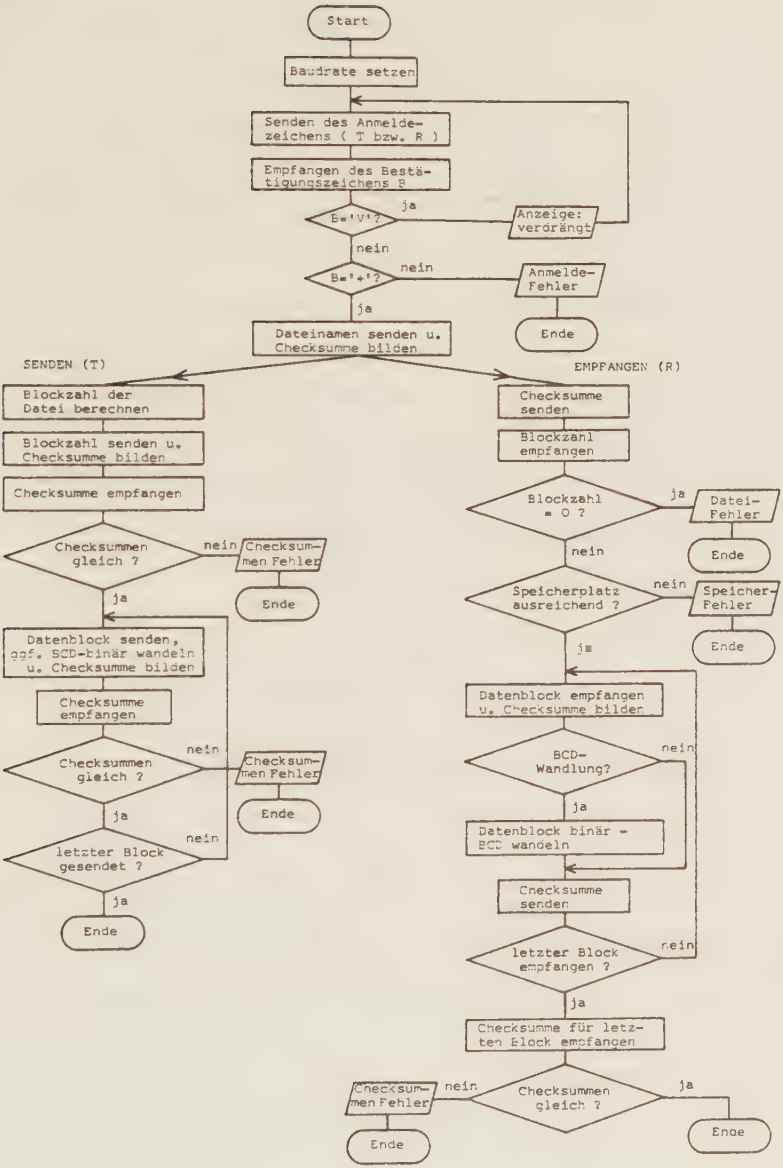


Abb. 3.9 Flußdiagramm zur Datenübertragung

Abbildung 3.9 zeigt ein Flußdiagramm des zweiten Programmteiles.
Auf dem Minirechner wird die Datenübertragung durch das Programm MICRO2, das zwei Mikrorechner bedient, bzw. das Programm BODOS [1] bearbeitet, das zusätzlich Spektrometer steuert und ihre Daten erfaßt.
Beide Programme operieren interruptgesteuert im Vordergrund in einer höheren Prioritätsebene, die bei Inaktivität die Bearbeitung eines zweiten Programmes im Hintergrund erlaubt. Das einmal gestartete Programm ermöglicht so dem Mikrorechner den wiederholten und nahezu verzögerungsfreien Zugriff auf den Speicher des zentralen Rechners.

3.2.5. Betrieb der Stopped-Flow-Plattform

Für die Benutzung der Stopped-Flow-Plattform bei Messungen mit fester Wellenlänge wurden die bestehenden Möglichkeiten des Mikrorechnersystemes in ähnlicher Weise wie für die Registrierung von Spektren genutzt. Gestartet durch das Triggersignal der Plattform registriert der Transientenrecorder das Signal des Photomultipliers als Funktion der Zeit. Die Übertragung der Daten in den Mikrorechner geschieht dann wie in Abschnitt 3.2.1. beschrieben. Folgende Signale sind

---

1) Frl. Ing. grad. H. Moosecker und Herrn Dr. P. Zinn danke ich für die Betreuung dieser Programme.

zu erfassen:

- das 100 %-Signal I_o bei mit reinem Lösungsmittel gefüllter Küvette und geöffnetem Monochromator-Spalt
- das 0 %-Signal I_g bei geschlossenem Spalt
- das 0 %-Signal im Meßbereich I_{gm} bei geschlossenem Spalt in einem Meßbereich mit ggf. erhöhter Eingangsempfindlichkeit des Transientenrecorders für Messungen bei hohen Extinktionen
- das Signal des Reaktionsverlaufes im Meßbereich $I_m(t)$.

Die Werte I_o, I_g und I_{gm} werden als Mittelwerte aus 256 Werten abgelegt, die bis zu zehn Registrierungen $I_m(t)$ wie die Spektren mit 256 Punkten. Nach jeder Registrierung besteht über eine Dialogfrage die Möglichkeit, diese zu verwerfen. Nach Abschluß einer Meßserie wird die Extinktion E(t) berechnet nach

$$E(t) = \lg(I_o - I_g) - \lg(I_m(t) - I_{gm}) \quad .$$

3.2.6. Bearbeitung der Extinktionswerte auf dem zentralen Rechner

Die vom Mikrorechner übertragenen Extinktionswerte im Zahlenbereich von 1000 bis 3000 werden als 16-bit Binärwerte unter einem Dateinamen formatfrei in Blöcken zu je 256 Werten auf Floppy-Disk oder Wechselplatte abgelegt. Innerhalb eines FORTRAN-Programmes können diese Daten als 'Direct Access'-Dateien mit

wahlfreiem Zugriff eingelesen werden. Damit ist der direkte Zugriff auf einzelne Werte oder Wertegruppen möglich.

Vor der weiteren Auswertung sind die Nullinien der mit unterschiedlichen Spiegeln registrierten Spektren zu korrigieren. Die Abweichungen von Null beruhen auf Montagetoleranzen und auf alterungsbedingten Trübungen der Spiegeloberflächen; Abbildung 3.10 zeigt Beispiele von Nullinien. Es ist offensichtlich nicht möglich, die Nullinien durch einen von der Wellenlänge unabhängigen Wert zu korrigieren, wie Hollaway und White (20) vorschlugen. Die vom Gerätehersteller zu diesem Zweck angebotene Potentiometerreihe erwies sich darüberhinaus als unpraktikabel.

Die Korrektur geschieht stattdessen mithilfe einer auf dem Minirechner gespeicherten Kompensationsdatei, die die mit maximaler Akkumulation registrierten 100 %-Linien aller 24 Spiegel enthält. Die Subtraktion dieser Extinktionswerte von den gemessenen ergibt die wahre, von der Spiegelcharakteristik unabhängige Extinktion. Das Programm KOMP liest Meß- und Kompensationsdatei ein und führt die Differenzbildung punktweise durch; anhand der im Meßspektrum enthaltenen Kenndaten geschieht die Zuordnung der Spektren unter Berücksichtigung der Zahl von Akkumulationen.

Die so durchgeführte Kompensation gleicht gleichzeitig einen Küvettenfehler der Messung aus.

Mit einem weiteren Programm INTP ist der Zeitgang innerhalb eines Spektrums, der aus der nichtsimultanen Registrierung resultiert, zu korrigieren; das verwendete Verfahren ist in Abschnitt 3.5.3 beschrieben.

Außerdem wurden Programme erstellt:

- zur Durchführung einfacher, mathematischer Operationen
- zum Ausdruck von Dateien oder Dateibereichen
- zur einfachen Polynomglättung von Spektren
- zum pseudodreidimensionalen Plot.

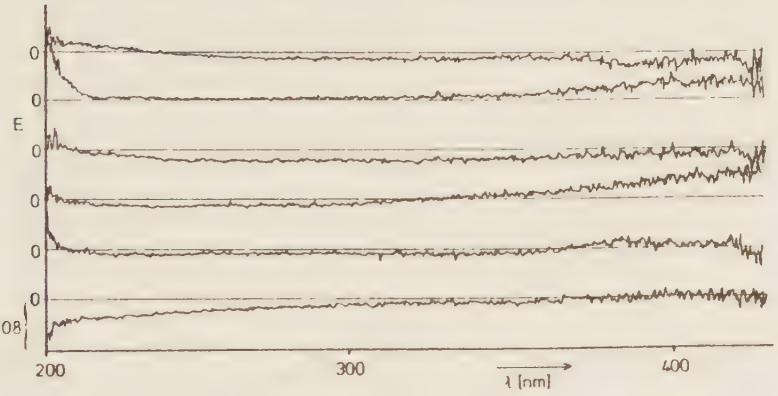


Abb. 3.10 Nullinien bei der Registrierung mit ausgewählten Spiegeln

3.3. Verfahrensparameter

3.3.1. Spektrale Parameter

Wellenlängenreproduzierbarkeit

Die durch das Triggersignal ausgelöste Registrierung des Empfängersignales geschieht primär als Funktion der Zeit, die dann über eine Kalibrierung auf die Wellenlänge bezogen wird. Die Reproduzierbarkeit dieser Beziehung wurde aus der Streuung bestimmt, die das Maximum einer Emissionslinie einer Quecksilber-Niederdrucklampe erfährt. Tabelle 3.2 zeigt die Ergebnisse; die Bestimmung der Position der Linie erfolgte dabei durch Berücksichtigung des Linienprofiles mithilfe von vier Nachbarpunkten des Maximums, so daß auch eine Interpolation zwischen den Speicherstellen möglich war.

Art der Messung	Standardabweichung s_{rel} [%]	s [nm]
ein Spiegel	0,053	0,15
alle Spiegel	0,049	0,14
alle Spiegel und mehrere Linien	0,067	0,19

Tab. 3.2 Wellenlängenreproduzierbarkeit der Meßapparatur

Da Gleichlaufschwankungen der Trommel aufgrund ihrer hohen Masse vernachlässigbar klein sein sollten und die Unterschiede der Spiegel, wie Tabelle 3.2 zeigt,

nicht zur Streuung der Wellenlängenposition beitragen, muß diese auf Schwankungen des Registrierungsbeginnes beruhen.

Spektrale Spaltbreite

Die spektrale Spaltbreite ist definiert als das Produkt aus geometrischer Spaltbreite und der reziproken Lineardispersion W^{-1}; sie ergibt sich als Halbwertsbreite der Spaltfunktion und bestimmt damit die erreichte Auflösung. Bei der Durchstrahlung des Monochromators mit einem Linienstrahler wie der Hg-Niederdrucklampe werden die Linien mit der Spaltfunktion gefaltet, so daß sich unter der Voraussetzung, daß die natürliche Linienbreite klein gegen die spektrale Spaltbreite ist, die gemessene Halbwertsbreite der Linie als spektrale Spaltbreite des Monochromators ergibt. Abbildung 3.11 zeigt diese als Funktion der geometrischen Spaltbreite des Ein- und Austrittsspaltes. Der auftretende Achsenabschnitt beruht vor allem auf der Linienverbreiterung durch Akkumulation. Die Steigung b der Geraden korrespondiert gut mit der aus den Daten des Monochromators errechneten Lineardispersion W^{-1}:

$$W^{-1} = \frac{d\lambda}{dx} = \frac{d \cdot \cos\alpha}{2 \cdot f \cdot m} \qquad (3.3)$$

$$b = 5{,}07 \ \frac{nm}{mm}$$

$$W^{-1} = 4{,}85 \ \frac{nm}{mm}$$

m: benutzte Ordnung
d: Strichabstand des Gitters
f: Brennweite des Kollimatorspiegels
α: Einfallswinkel der Bestrahlung des Gitters

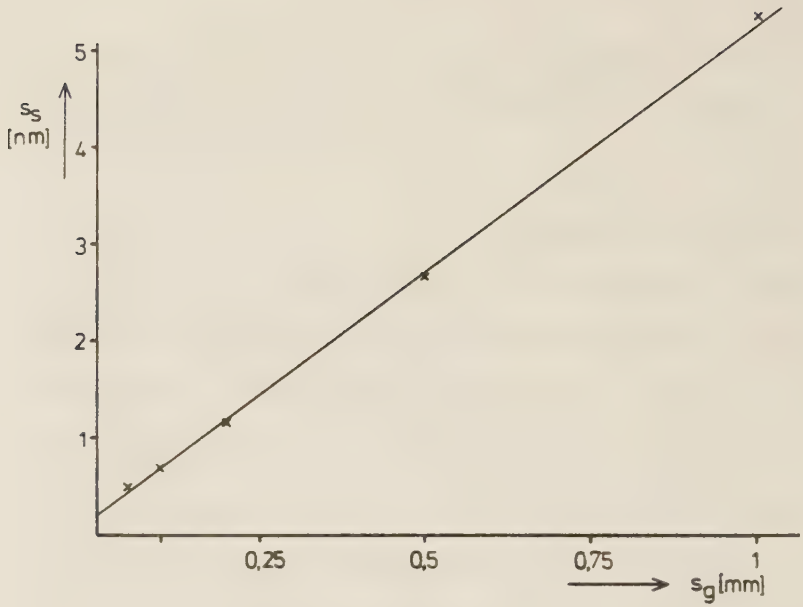


Abb. 3.11 Abhängigkeit der spektralen Spaltbreite s_s von der geometrischen Spaltbreite s_g

Linearität der Wellenlängenskala

Die Abweichungen vom linearen Verlauf der Wellenlängenskala beruhen auf den Differenzen von β, dem Reflexionswinkel des Gitters, und $\sin\beta$ in der Gittergleichung

$$m \cdot \lambda = d \cdot (\sin\alpha \pm \sin\beta) \qquad (3.4)$$

Bei den benutzten Winkeln (Blazewinkel $2{,}33^{\circ}$) ist die Differenz sehr klein; der Hersteller gibt eine maximale Abweichung von 0,1 % (38) an. Bei einer Regression der Position von Linien der Hg-Lampe gegen deren Wellenlänge wurde eine Reststreuung von 0,35 nm

ermittelt, bei der Kalibrierung mit einem Holmiumoxid-Filterglas, das eine Reihe scharfer, genau bekannter Absorptionslinien aufweist (39), betrug die Reststreuung 0,21 nm. Diese Kalibrierung dient dazu, die Wellenlängenskala von der zeitproportionalen Speicherplatzzuweisung in Einheiten der Wellenlänge (nm) umzusetzen.

Messung des Fremdstrahlungsanteiles

Fremdstrahlung ist Strahlung außerhalb des Nutzbereiches des Monochromators, die aber gleichzeitig mit dem Nutzlicht auf den Empfänger fällt. Fremdstrahlung führt insbesondere bei hoher selektiver Absorption zur Verminderung von Extinktionswerten und damit zu Eichkurven, die sich asymptotisch einem Grenzwert nähern, in Sonderfällen auch zu scheinbaren Absorptionsmaxima. Im Betrieb mit der Glühlampe wurde die Fremdstrahlung nach folgendem Verfahren gemessen: Mit einem Long-Pass-Kantenfilter aus Glas wird eine scharfe Absorptionskante erzeugt; Signalwerte, die im Vergleich zu einer Dunkelmessung im Absorptionsbereich des Filters erscheinen, resultieren aus Fremdstrahlung des nicht absorbierten Spektralbereiches. Tabelle 3.3 gibt den Fremdstrahlungsanteil als Bruchteil der in diesem Bereich maximalen Nutzstrahlung an. Es zeigte sich, daß der Fremdlichtanteil nicht von der gewählten Spaltbreite abhängt; die Fremdstrahlung beruht also

Absorptionskante bei [nm]	Meßwellenlänge [nm]	Fremdlichtanteil [% der max. Nutzstrahlung]
530	490	-
440	400	0,09
350	320	0,14

Tab. 3.3 Fremdstrahlungsanteil der Meßapparatur

nur auf Strahlung, die den Monochromator durchsetzt. Die gemessenen Fremdstrahlungssignale entsprechen im Rahmen der Meßgenauigkeit den Signalen, die in der Dunkelphase eines Scans bestimmt werden. Man kann also davon ausgehen, daß mit der Subtraktion des Basiswertes der Fremdlichtanteil des Signales weitgehend eliminiert wird.

Richtigkeit der Extinktion

Die Richtigkeit der nach den beschriebenen Verfahren gebildeten Extinktionswerte wurde für ein Spektrum der Referenzsubstanz $K_2Cr_2O_7$/0,01n-H_2SO_4 (40) bestimmt. Als Vergleich dient das auf einem Spektralphotometer PMQ II bei vergleichbarer Auflösung gemessene Spektrum. Die beiden Spektren sind offensichtlich gleich; es wurde ein Korrelationskoeffizient von $r = 0{,}994$ über das ganze Spektrum errechnet.

Linearität der Extinktionsskala

Die Linearität der Extinktionsskala wurde mit einer Konzentrationsreihe von $K_2Cr_2O_7$-Lösungen bestimmt.

Um den Einfluß der A/D-Wandlung auf die Extinktion auszuklammern, erfolgte die Akkumulation des Meßsignales unter wiederholter Veränderung des Nullpunktes. Abbildung 3.12 zeigt die Ergebnisse der Messungen mit der D_2-Lampe am Beispiel von drei Wellenlängen. Die gute Linearität der Extinktion macht deutlich, daß kein nennenswertes Fremdlichtsignal in die Berechnung der Extinktion eingeht.

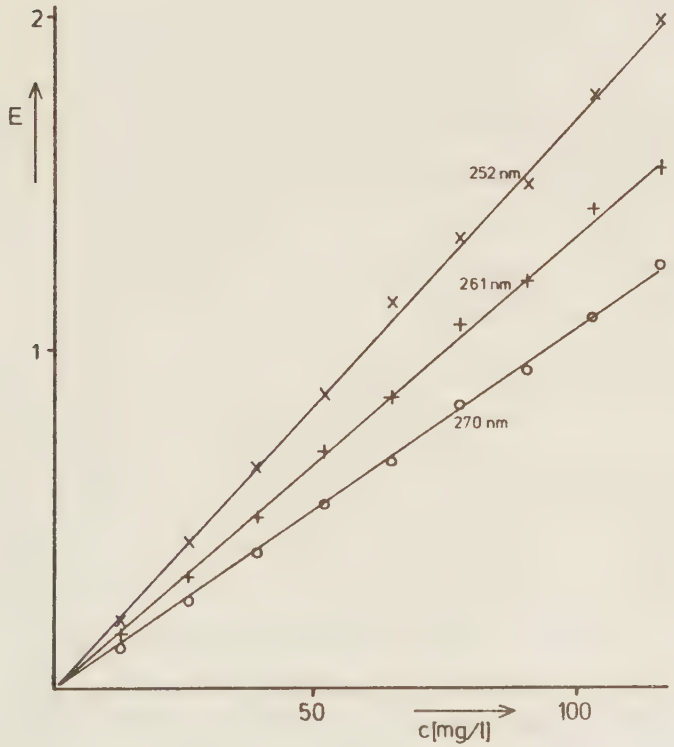


Abb. 3.12 Linearität der Extinktionsmessung (gemessen mit $K_2Cr_2O_7$/0,01 n-H_2SO_4)

Äquivalenz der Extinktionswerte

Werden mehrere Spektren nacheinander registriert, so läßt sich die Identität der Extinktionswerte der Spektren und bei konstanter Extinktion auch innerhalb der Spektren mithilfe einer zweifachen Varianzanalyse der Datenmatrix überprüfen. Dabei werden durch F-Test verglichen (41): Die Varianz zwischen den Spektren, bzw. die Varianz zwischen den Speicherstellen mit der Varianz der Messung, die als Restvarianz zur Gesamtvarianz ermittelt wird.

Die in Tabelle 3.4 aufgeführten Ergebnisse der Auswertung für Messungen mit der Glühlampe bei E = 0 zeigen, daß die hochsignifikanten Unterschiede in den Rohdaten innerhalb und zwischen den Spektren nach Anwendung der Kompensation der Nullinien (s. Abschnitt 3.2.6) so weit reduziert sind, daß die verbleibenden Unterschiede keine statistische Signifikanz besitzen.

	ermittelte F-Werte				Prüfgröße
	1a	1b	2a	2b	(95 %)
innerhalb der Spektren	4,27	1,24	3,42	1,28	1,37 (ν =200)
zwischen den Spektren	1,19	1,44	9,13	1,48	1,52 (ν = 24)

Tab. 3.4 F-Werte der zweifachen Varianzanalyse

1a) 24-fache Registrierung desselben Spiegels
1b) wie 1a, jedoch nach Anwendung der Spiegelkorrektur
2a) Registrierung der 24 Spiegel
2b) wie 2a, jedoch nach Anwendung der Spiegelkorrektur

Bei günstigen Meßbedingungen und bei hohen Extinktionen sind jedoch auch signifikante Unterschiede nachzuweisen. Dies beruht zum einen auf dem für alle Punkte eines Spektrums wirksamen Fehler bei der Subtraktion des Grundwertes, zum anderen auf Signalschwankungen mit einer Frequenz in der Größenordnung der Spektrenregistrierung (s.a. Abschnitt 3.4.3).

3.3.2. Sonstige Parameter

Bestimmung der Totzeit der Stopped-Flow-Apparatur

Wenn der Flüssigkeitsstrom der Stopped-Flow-Apparatur gestoppt wird, ist die zu untersuchende Reaktion schon zum Teil abgelaufen und zwar entsprechend einer Totzeit Δt_t, die das Reaktionsgemisch für den Weg vom Mischkopf bis in die Mitte der Küvette benötigt. Besonders für schnelle Reaktionen ist die Kenntnis der Totzeit wichtig, da die Reaktion erst von diesem Zeitpunkt an beobachtet werden kann. Die durch den Triggerkontakt gestartete Registrierung beginnt schon um eine Vorlaufzeit Δt_v vor dem gedachten Startzeitpunkt t_o; zur Festlegung von t_o muß Δt_v bekannt sein. Während Δt_v durch die Stellung des Stoppblockes und des Triggerkontaktes reguliert werden kann, ist Δt_t vor allem durch die konstruktiven Merkmale des Gerätes vorgegeben. Die Zeitintervalle Δt_t und Δt_v lassen sich durch Extrapolation eines Reaktionsverlaufes auf die Extinktion zum Zeitpunkt t_o bestimmen, wenn diese durch Vorgabe der Konzentration bekannt ist oder durch eine zweite Messung unter anderen Bedingungen ermittelt wird (42). In der Regel wird eine lineare Extrapolation benutzt (43); da aber gerade die Anfangsphase der Reaktion durch die Zeitkonstante des Verstärkers, durch unvollständige Durchmischung und mechanische Störungen geprägt sein kann, erscheint es sinnvoller, den Reaktions-

verlauf erst von einem Zeitpunkt t_a bis zum Ende der Reaktion auszuwerten. Als Testreaktion wurde die Fe^{3+}/SCN^- Reaktion ausgewählt, die bei hohem Überschuß an Rhodanid pseudo-erster Ordnung ist und die aufgrund ihrer farblosen Ausgangsstoffe in einfacher Weise auf die Extinktion Null extrapoliert werden kann. Abbildung 3.13 zeigt den Reaktionsverlauf und die im Bereich $4 < t < 20$ ms angepaßte Exponentialfunktion (s. Abschnitt 5.6). Aus den Parametern der Anpassung lassen sich folgende Werte ermitteln:

$$\Delta t_v = 2{,}0 \text{ ms}$$

$$\Delta t_t = 1{,}4 \text{ ms} .$$

Die Totzeit wurde dabei durch den Zeitpunkt bestimmt, an dem der berechnete Extinktionsverlauf den Mittelwert der Extinktion in der Vorlaufphase erreicht. Wie aus Abbildung 3.13 ersichtlich, muß für den Beginn einer Auswertung ein Zeitpunkt t_a von etwa 2 ms gewählt werden; dieser Wert entspricht der vom Gerätehersteller aus der Messung der Strömungsgeschwindigkeit bestimmten Totzeit von 2 ms. Die für eine wäßrige Lösung gemessenen Werte lassen sich auch auf andere Lösungsmittel übertragen, da die charakteristischen Werte der turbulenten Strömung, wie sie für eine gute Durchmischung notwendig ist, nur in geringem Maße von den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels abhängen.

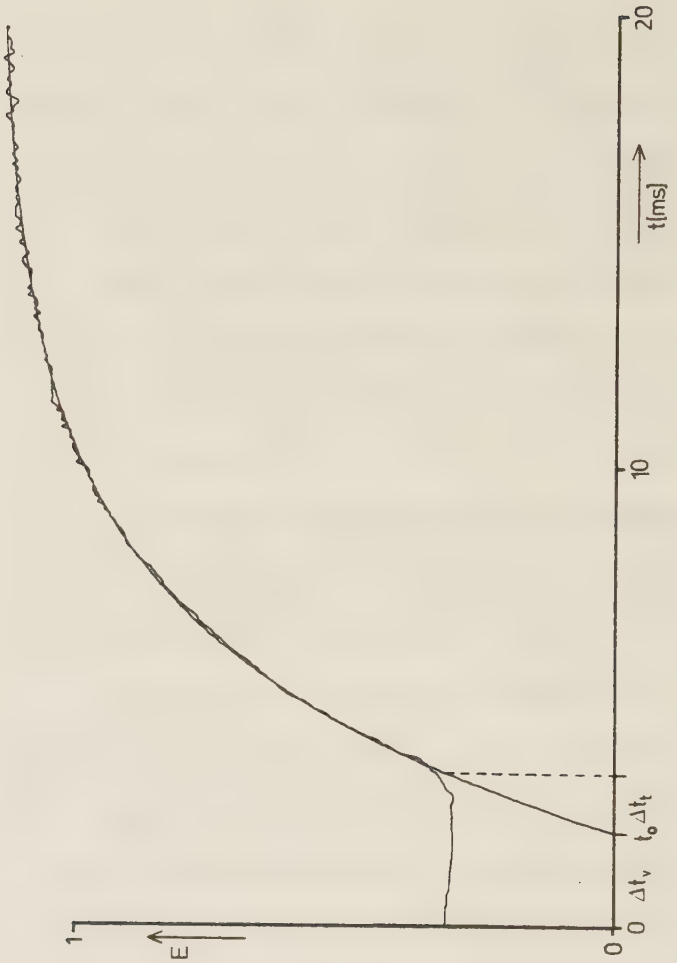


Abb. 3.13 Extinktionsverlauf der Fe^{3+}/SCN^- Reaktion zur Totzeitbestimmung

Drift des Meßsystemes

Als DC-gekoppeltes Einstrahlsystem ohne Kontrolle durch Stabilisierungsvorrichtungen ist das Meßsystem zeitlichen Signalveränderungen durch Drift stärker als ein Zweistrahlsystem unterworfen; dies kann zu systematischen Fehlern der Messung führen. In erster Linie sind hier die Fluktuation der Leuchtdichte der Lichtquelle und die Veränderungen des Verstärkungsgrades des Photomultipliers und des Recorder-Eingangsverstärkers zu nennen.

Nach einer Vorwärmzeit von ca. 2 Stunden wurde die Drift durch Extinktionsmessungen bestimmt, in denen Meß- und Referenzkanal mit einem zeitlichen Abstand von 0,2 bis 5 min aufgenommen wurden. Dabei ergaben sich mittlere Extinktionsabweichungen von 0,0004/min, entsprechend einer Drift des Intensitätssignales von -0,1 %/min, mit allerdings nur geringer Korrelation zwischen Zeitintervall und Extinktionsabweichung. Neben einer kontinuierlichen Verringerung der Signalintensität (Ermüdungseffekte der Photokathode des Photomultipliers) treten also auch sprunghafte Veränderungen auf. Durch Akkumulation der Referenzmessung vor und nach der Probenmessung wurde versucht, die Auswirkung der Signaldrift zu minimalisieren.

3.4. Rauschen der Extinktionswerte

3.4.1. Streuung der Meßgrößen

Die Streuung der Meßgrößen I und I_o beruht auf einer Reihe von Quellen, die in den verschiedenen Komponenten des Meßsystemes entstehen:

- Das Johnson-Rauschen ensteht durch die thermische Bewegung der Elektronen in Ohmschen Widerständen. Seine Größe ist unabhängig von der Signalgröße und hängt ab von der Bandbreite der Messung.
- Das Schrotrauschen tritt im vorliegenden Meßsystem vor allem durch das statistische Auftreffen der Lichtquanten auf die Kathode des Photomultipliers auf. Seine Größe ist proportional zur Wurzel des Strahlungsflusses und nicht frequenzabhängig.
- Das niederfrequente Flickerrauschen beruht auf der granularen Struktur der leitenden Materialien; seine Größe ist proportional zur Meßgröße. Fluktuationen der Lampenemission und andere Drifterscheinungen sind in ihren Eigenschaften dem Flickerrauschen gleich. Auch das durch die Restwelligkeit der Lampennetzgeräte hervorgerufene Rauschen des Meßsignales mit einer Frequenz von 100 Hz ist proportional zur Meßgröße.
- Durch Einstreuen elektromagnetischer Felder der Umgebung entsteht in den Verbindungskabeln eine Brummspannung mit einer Grundfrequenz von 50 Hz. Die Größe dieser Streuung wurde mit $\sigma = 0{,}12$ mV bestimmt.

Um den Einfluß dieser Störung bei hinreichend kleiner Signalverstärkung weitgehend auszuschalten, wurde in der Regel mit einer Eingangsempfindlichkeit des Transientenrecorders von 500 mV gearbeitet. Weitere Quellen konstanter Streuung sind die Umschaltpunkte des A/D-Wandlers und der Eingangsverstärker des Recorders.

- Der Digitalisierungsfehler des 8-bit A/D-Wandlers von im Mittel 0,5 bit = 0,2 % des Meßbereiches trägt als typischer Fehler der Meßgröße zur Streuung eines veränderlichen Signales bei. Da das Meßsignal im vorliegenden Meßsystem als Differenz zweier digitalisierter Werte gewonnnen wird, wird der mittlere Fehler $\bar{\Delta}_d$ zu Null; es verbleibt ein mittlerer, absoluter Fehler $\overline{|\Delta|}_d$ der Digitalisierung von 0,25. Dieser Fehler verhält sich jedoch nicht additiv zum weißen Rauschen, sondern wird für größere Signalstreuung vernachlässigbar klein, wie Horlick (44) demonstrierte.

Der Zusammenhang von Digitalisierungsfehler und weißem Rauschen läßt sich folgendermaßen entwickeln:
Die A/D-Wandlung erfolge mit den Stufen 0,1,...,m,...; ein nicht verrauschtes Eingangssignal $S_e = m+\alpha$ (mit $0 \leq \alpha < 1$) erhält als Ausgangssignal S_a den Wert $S_a = m$, was zu einem mittleren Fehler von 0,5 führt. Ist S_e dagegen eine Stichprobe eines normalverteilten Signales G(x) mit einer Standardabweichung σ_x und einem Mittelwert $\bar{x} = m+\alpha$, so ist der Mittelwert des Ausgangssig-

nales $\bar{S}_a$ gegeben durch

$$\bar{S}_a = \int_1^2 G(x)\,dx + \ldots + m \int_m^{m+1} G(x)\,dx + \ldots$$

Abbildung 3.14 zeigt, wie sich der zusätzliche Fehler der Digitalisierung

$$\Delta_d = \bar{S}_a - S_e + 0{,}5$$

in Abhängigkeit des Abstandes α des Eingangssignales von der Stufe m ändert. Während für kleine σ_x ($\sigma_x < 0{,}1$) eine Verbesserung des Digitalisierungsfehlers nur in der Nähe der Stufen erfolgt, verringern größere Signalstreuungen ($\sigma_x > 0{,}25$) den Fehler im gesamten Bereich.

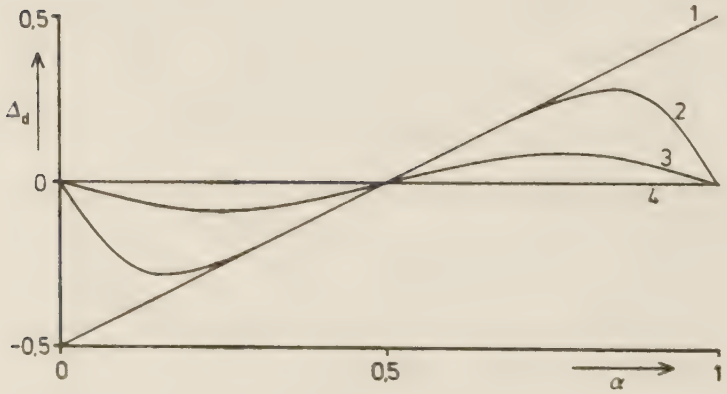


Abb. 3.14 Abhängigkeit des Digitalisierungsfehlers von α 1 : $\sigma_x = 0$ 2: $\sigma_x = 0{,}1$ 3 : $\sigma_x = 0{,}25$ 4: $\sigma_x \gg 1$

σ_x	$\bar{\Delta}_d$	σ_d	$\sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_d^2}$
0	0,25	0,301	0,301
0,05	0,21	0,24	0,245
0,1	0,169	0,192	0,22
0,15	0,13	0,146	0,21
0,2	0,092	0,102	0,225
0,25	0,059	0,066	0,258
0,3	0,034	0,038	0,302

Tab. 3.5 Verbleibender Digitalisierungsfehler $\bar{\Delta}_d$ für verschiedene Werte der Signalstreuung σ_x

Tabelle 3.5 zeigt, wie sich der mittlere, absolute Fehler der Digitalisierung mit der Signalstreuung ändert; günstig ist eine Signalstreuung $0{,}1 < \sigma_x < 0{,}25$, da hier der zusammengesetzte Fehler ein Minimum durchläuft. Bei der Benutzung eines A/D-Wandlers mit geringer Dynamik wie in der vorliegenden Meßapparatur sollte also das weiße Rauschen nicht vor der A/D-Wandlung, z.B. durch RC-Glieder, weitgehend geglättet werden; stattdessen ist es günstiger, eine Signalstreuung von ca. 0,2 beizubehalten und eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses erst nach der Wandlung durch Akkumulation oder digitale Filterfunktionen anzustreben. Da das Rauschen nun überwiegend weißes Rauschen ist, ist die Anwendung dieser Methoden sinnvoll; der Digitalisierungsfehler hingegen ließe sich durch Akkumulation oder - bei konstantem Signal - durch Filterung nicht verringern.

Die vorstehenden Überlegungen werden bei den ausgeführten Messungen durch die Wahl einer jeweils geeigneten Zeitkonstante der Signalverstärkung, die in der Regel deutlich kleiner als möglich ist, berücksichtigt.

Zur Bestimmung der Streuung der Meßgröße wurde der Schätzwert der Standardabweichung s_I der Intensitätsmessung über die Signalwerte von 24 Registrierungen des gleichen Spiegels an jeweils der gleichen Wellenlängenposition berechnet. Abbildung 3.15 zeigt die

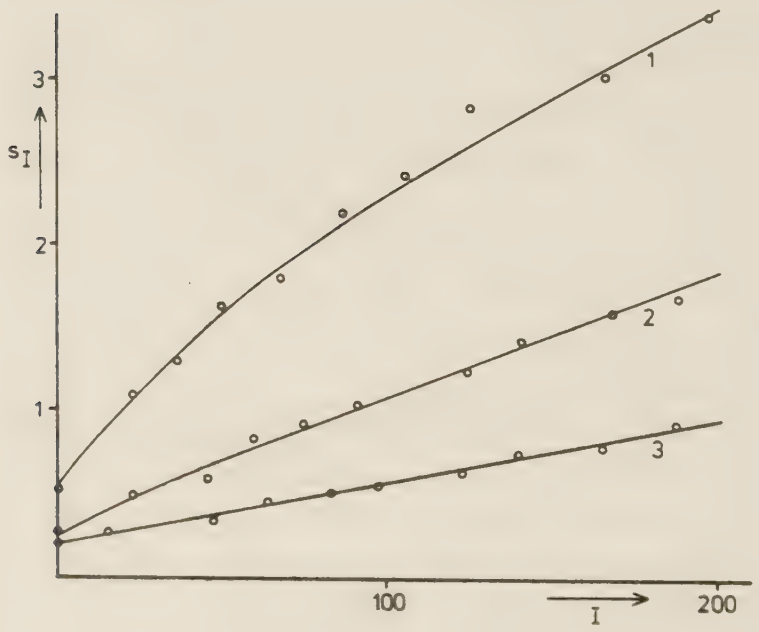


Abb. 3.15 Verlauf der Signalstreuung s_I bei verschiedenen Photomultiplier-Spannungen 1 : 940 V , 2 : 720 V, 3 : 560 V

beobachtete Abhängigkeit $s_I = f(I)$. Die Kurven lassen sich durch die Funktion

$$s_I = a + b \cdot \sqrt{I} + c \cdot I \qquad (3.5)$$

annähern, da dieses Modell die genannten Rauschquellen berücksichtigt. Als Achsenabschnitt ergeben sich Werte im Bereich zwischen 0,2 und 0,5; der quadratische Term ist für geringere Spannungen des Photomultipliers ($U < 700$ V) nicht signifikant, da das Schrotrauschen unter diesen Bedingungen nur noch einen geringen Anteil an der Gesamtstreuung hat.

3.4.2. Streuung der Extinktion

Die Streuung der Extinktion läßt sich als abgeleitete Größe nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz auf die Streuung der Meßgrößen I und I_o zurückführen.

$$s_E = 0{,}4343 \cdot \sqrt{\frac{s_I^2}{I^2} + \frac{s_{Io}^2}{I_o^2}} \qquad (3.6)$$

Zur Gültigkeit von Gleichung 3.6 muß sichergestellt sein, daß andere Fehlerursachen des Meßverfahrens vernachlässigbar klein sind; für den Logarithmierungsalgorithmus und die Fehler der Wellenlängeneinstellung konnte dies nachgewiesen werden.
Ist die Abhängigkeit $s_I = f(I)$ bekannt, so kann eine Bestimmungsgleichung für s_E gefunden werden. Häufig werden drei Modellfälle unterschieden (45),(46) :

- s_I = konst.

  Dieser Ansatz ist besonders im Bereich der IR-Spektroskopie anwendbar; für den relativen Extinktionsfehler $s_{E/E}$ ergibt sich ein Minimum bei E = 0,434 und ein steiler Anstieg des Fehlers bei hohen Extinktionen.

- $s_I = k \cdot \sqrt{I}$

  Dieser Fall wird besonders für die Spektroskopie im UV/VIS diskutiert; in diesem Fall hat der relative Extinktionsfehler ein flaches Minimum bei E = 0,86.

- s_E = konst.

  Ist der Fehler der Meßgrößen I und I_o klein gegenüber dem konstanten Fehler der Extinktion (z. B. in der Atomabsorptionsspektroskopie oder bei einem konstanten Ablesefehler), so sinkt der relative Fehler stetig mit wachsender Extinktion.

Läßt sich im hier benutzten Meßverfahren s_I durch ein lineares Modell

$$s_I = a + b \cdot I \qquad (3.7)$$

beschreiben - dies ist unter normalen Bedingungen der Fall - , so entsteht aus Gleichung 3.6 ein einfacher Ausdruck für s_E :

Da $s_{I_o}^2$ aufgrund der 48-fachen Akkumulation bis um den Faktor $\frac{1}{48}$ kleiner als s_I^2 ist und außerdem immer $I < I_o$ gilt, kann der Ausdruck $\left(\frac{s_{I_o}}{I_o}\right)^2$ unter der Wurzel vernachlässigt werden. Unter Einsetzen von s_I und mit

$$I = \frac{I_o}{10^E}$$

ergibt sich für s_E

$$s_E = 0{,}4343 \cdot \left(b + \frac{a}{I_o} \cdot 10^E \right) \qquad (3.8)$$

Dieser Ausdruck gibt die beobachtete Abhängigkeit des Extinktionsfehlers s_E von I_o und E mit ausreichender Genauigkeit wieder. Zur Berechnung müssen die Referenzstrahlintensität der jeweiligen Meßstelle und die unter den Meßbedingungen ermittelten Parameter a und b bekannt sein. Abbildung 3.16 zeigt eine graphische Darstellung des mit Gleichung 3.8 ermittelten relativen Extinktionsfehlers für verschiedene Werte von I_o; die Parameter a und b sind dabei einer normalen Messung mit der Glühlampe entnommem. Die Erscheinungsform der Fehlerfunktion liegt zwischen denen der beiden ersten genannten Modellfälle.

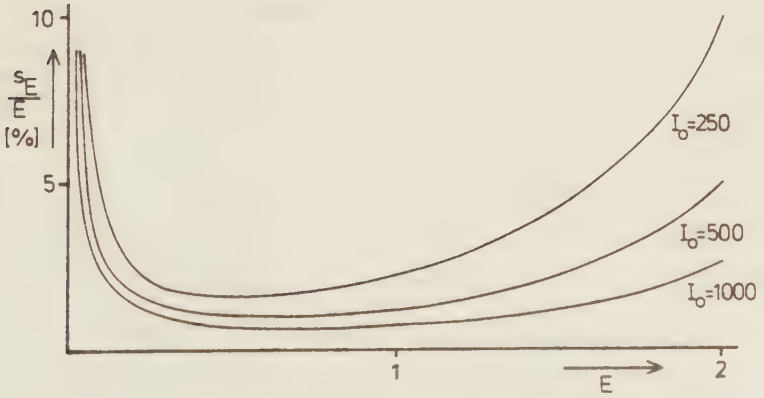


Abb. 3.16 Abhängigkeit des relativen Fehlers von der Extinktion

3.4.3. Frequenzspektrum der Signalstreuung

Die Anwendung einer Fourier-Analyse auf eine Reihe von Meßwerten führt zu einer Zeit-Frequenz-Transformation der Meßreihe; angewendet auf das mit einer Streuung behaftete Extinktionssignal erlaubt die Fourier-Analyse, spektrale Eigenschaften der Signalstreuung zu bestimmen. Zur Auswertung kommt das Leistungsspektrum, die Abhängigkeit der Amplitude der n-ten harmonischen Schwingung von der Frequenz der Schwingung. Die Amplitude s_n^2

$$s_n^2 = a_n^2 + b_n^2$$

a_n, b_n: Koeffizienten der Fourier-Reihe

stellt den Anteil der zugehörigen Frequenz an der Gesamtvarianz dar.
Die höchste bestimmbare Frequenz ist die Nyquist-Frequenz $f_N = 1/2\Delta t$ (Δt: Sampling-Intervall), da diese Frequenz noch durch die Mindestzahl von drei Meßpunkten bestimmt ist. Der Frequenzanteil mit höherer Frequenz als der Nyquist-Frequenz erscheint als Artefakt bei niedrigen Frequenzen (Hinein-Faltung) und muß deshalb durch Anwendung geeigneter Filter eliminiert werden.
Abbildung 3.17 zeigt ein typisches Leistungsspektrum eines 50 ms-Scan mit E = C als Mittelwert aus 24 Analysen. In diesem Spektrum dominiert das weiße, frequenzunabhängige Rauschen. Außerdem ist der für DC-Geräte typische Anstieg des Rauschens bei kleiner Frequenzen sichtbar. Ein deutliches Maximum erscheint nur bei

einer Frequenz von 100 Hz, die auf dem Einfluß der Netzfrequenz an verschiedenen Stellen des Meßsystems beruht. Bei Messungen mit längerer Scanzeit läßt sich auch diese identifizieren.

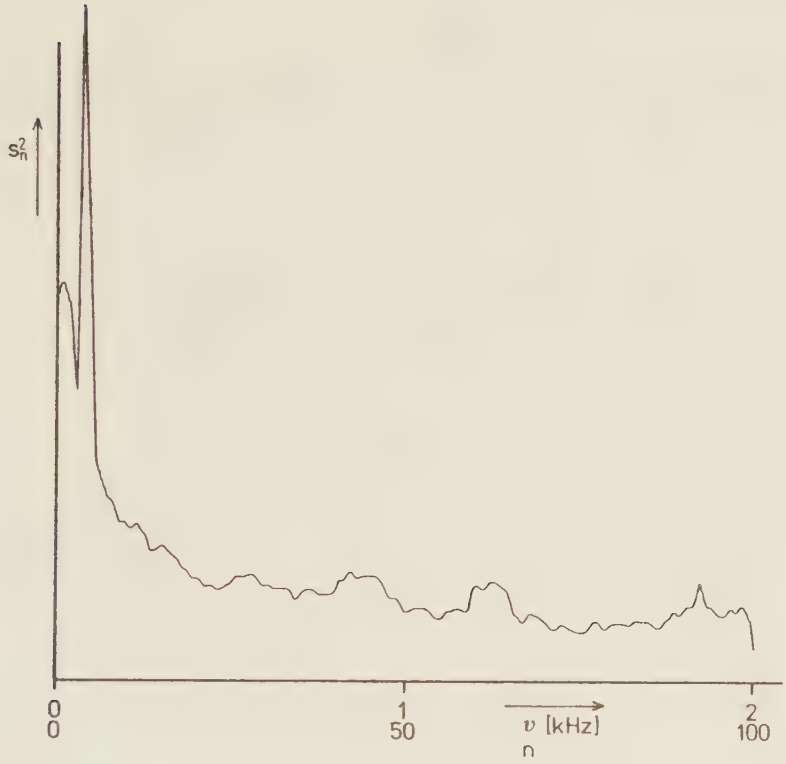


Abb. 3.17 Leistungsspektrum der Extinktionsmessung eines 50 ms-Scans

3.5. Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

3.5.1. Akkumulation der Meßwerte

Durch Akkumulation von n Meßwerten einer Meßgröße Y läßt sich eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses

$$\frac{S}{R} = \frac{\bar{Y}}{\sigma_Y}$$

erreichen; ist die Streuung der Meßwerte stochastisch, d.h.entspricht die Streuung einem weißen Rauschen, so gilt

$$\left(\frac{S}{R}\right)_n = \sqrt{n}\left(\frac{S}{R}\right)_1 \qquad (3.9)$$

Für die Extinktionsmessung mit dem Rapidspektrometer wird in dreifacher Hinsicht eine Akkumulation durchgeführt:

- Akkumulation der Vergleichsstrahlmessung
- Akkumulation nachfolgender Meßpunkte
- Akkumulation nacheinander registrierter Meßspektren.

In allen Fällen geschieht die Akkumulation aufgrund des beschränkten Speicherplatzes durch Akkumulation der Signalintensitäten vor der Extinktionsbildung.
Werden I und I_o jeweils n-fach akkumuliert, so ergibt sich aus den Gleichungen 3.6 und 3.9

$$\left(s_E\right)_n = \sqrt{\frac{1}{n}} \cdot \left(s_E\right)_1 \qquad (3.10)$$

Wird nur I_o n-fach akkumuliert, so ist im günstigsten Fall für E = 0 die Standardabweichung

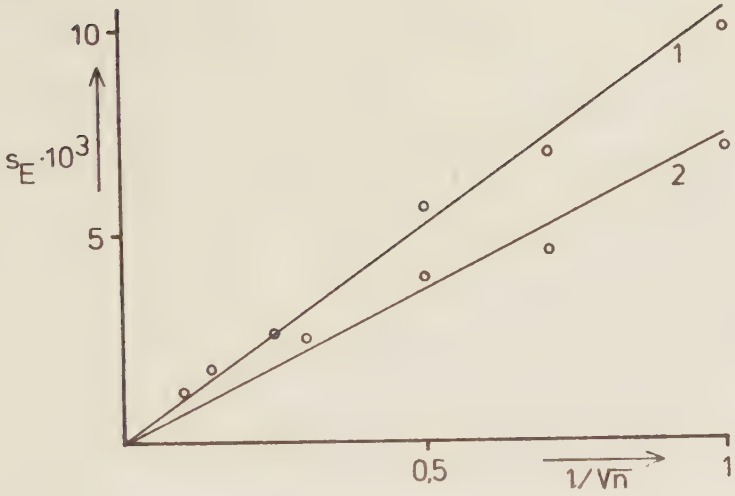


Abb. 3.18 Abhängigkeit der Extinktionsstreuung s_E von n
Akkumulation von I und I_o (1), von I (2)

$$(s_E)_{1,o} = \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,(s_E)_1 \qquad (n \gg 1) \qquad (3.11)$$

solange $\frac{s_{Io}}{I_o}$ klein gegenüber $\frac{s_I}{I}$ bleibt. Bei weiterer Akkumulation des Meßstrahles verbessert sich s_E weiter mit $\sqrt{n}$. Abbildung 3.18 zeigt an einer Auftragung von $(s_E)_n$ und $(s_E)_{n,o}$ gegen $\sqrt{n}$, daß die genannten S/R-Verbesserungen wirksam sind. Diese Messungen wurden mit der D_2-Lampe bei geringer Spaltbreite durchgeführt, so daß das Signalrauschen relativ groß ist. Für günstigere Meßbedingungen ergeben sich ähnliche Ergebnisse, solange die Akkumulationszahl n nur geringe Werte annimmt. Andernfalls sind die Stellenzahl des

Extinktionswertes und Drifterscheinungen bestimmend für s_E.

Für Extinktionen $E \gg 0$ ist die S/R-Verbesserung durch Akkumulation der Referenzstrahlintensität geringer als $\sqrt{\frac{1}{2}}$ da dann $\frac{s_I}{I}$ einen größeren Anteil an der Streuung der Extinktion hat.

Die additive Zusammenfassung von n nachfolgenden Meßpunkten innerhalb eines Spektrums läßt ebenso eine S/R-Verbesserung um den Faktor $\sqrt{n}$ erwarten, da es sich um die Akkumulation ähnlich großer Werte handelt. Messungen der Veränderung von $\frac{s_I}{I}$ bei der Akkumulation von jeweils vier Punkten zeigten, daß dieser Effekt bei hoher Versorgungsspannung des Photomultipliers auftritt, bei niedriger Spannung jedoch nur im Bereich kleiner Intensitätswerte (d.h. hoher Extinktionen), siehe Abbildung 3.19 . Dies weist darauf hin, daß neben dem Rauschen des Photomultipliers nur noch niederfrequentes Rauschen von Gewicht ist, das durch Akkumulation von Punkten aus einem kurzen Zeitintervall nicht verringert werden kann.

Die Akkumulation der Vergleichsstrahlmessung und die Addition nachfolgender Meßpunkte ergänzen sich also, da erstere insbesondere bei geringen Extinktionen, letztere besonders bei hohen Extinktionen wirksam ist.

Beide Verfahren werden deshalb in der Regel angewendet, während bei vorgegebener Scangeschwindigkeit die Möglichkeit, mehrere Meßspektren zu akkumulieren, durch den Zeitablauf des zu verfolgenden Vorgangs bestimmt ist.

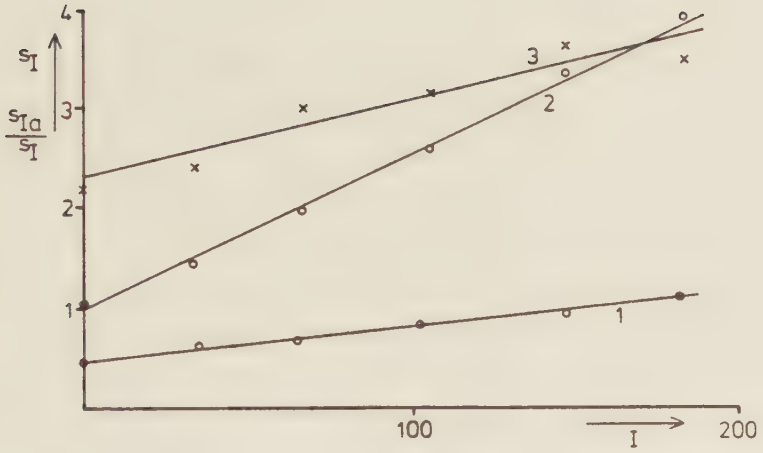


Abb. 3.19 Abhängigkeit der Signalstreuung s_I von der Signalintensität I

1 : Streuung der nicht-akkumulierten Werte s_I

2 : Streuung der aus jeweils vier nachfolgenden Meßwerten akkumulierten Werte s_{Ia}

3 : Quotient $\frac{s_{Ia}}{s_I}$

3.5.2 Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Least-Squares-Anpassung von Datenfeldern

Jeder Extinktionswert $E_i(\lambda_i,t_i)$ der Rohdatenmatrix, die aus den nacheinander registrierten Spektren besteht, ist noch mit einem Rauschanteil behaftet, wie in Abschnitt 3.4.2 näher untersucht wurde. Für die graphische Darstellung und die Auswertung einzelner Extinktionswerte ist jedoch eine bessere Genauigkeit des einzelnen Wertes wünschenswert. Nach Ausschöpfung aller apparativen Möglichkeiten ist die Glättung der digital gespeicherten Daten eine häufig angewendete Methode: Dazu wird die Meßreihe mit einer Filterfunktion gefaltet, d.h. die Meßwerte y_i werden sukkzessiv durch einen segmentweise nach

$$Y_i = \sum_{j=i-k}^{i+k} p(j) \cdot y_j$$

p(j): Faktoren

$k = \frac{2n+1}{2}$

n: Punktzahl des Segmentes

zu berechnenden, geglätteten Wert Y_i ersetzt.
Im Bereich der Datenverarbeitung in der Chemie hat sich vor allem die von Golay und Savitzky (47,48) eingeführte Glättungsmethode etabliert. Eine Faltung mit diesem Verfahren ersetzt den Rohwert durch den Funktionswert einer durch Regressionsrechnung an die Punkte des Segmentes angepaßten Polynomes vorgegebenen Grades. Dieses Glättungsverfahren hat den Vorteil, sich gegebener Bandenformen flexibel anzupassen. Wird jedcch

die Segmentbreite zu groß gewählt, so ist eine merkliche Verfälschung von Bandenformen möglich.
Für die Glättung einer Datenmatrix lag es nahe, dieses Verfahren nicht nur über einen Meßvektor auszuführen, sondern jeweils über ein Feldsegment von $m_1 \times m_2$ Punkten, in dem der geglättete Punkt der zentrale Punkt einer Glättungsfläche ist, die die durch eine multiple Regressionsrechnung ermittelte Ausgleichsfläche darstellt. Dazu ist für jeden Punkt des Feldsegmentes ein Gewichtsfaktor p(i,j) zu bestimmen; Anhang 3 beschreibt die Ableitung zur Bestimmung solcher Faktoren und gibt Beispiele für Faktorengruppen.
Die Effektivität der Glättung läßt sich durch zwei Aspekte beschreiben:
1) Die Verminderung der Streuung eines Punktes sei als Quotient β der Standardabweichungen σ_g bzw. σ des geglätteten bzw. des nicht geglätteten Wertes angegeben. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz gilt für den mithilfe von k Punkten geglätteten zentralen Punkt, wenn alle Punkte die gleiche Standardabweichung σ besitzen:

$$\sigma_g = \sqrt{\sum (\sigma \cdot p(i,j))^2}$$

$$\beta = \frac{\sigma_g}{\sigma} = \sqrt{\sum p^2(i,j)} \qquad (3.12)$$

Der Quotient β wird also allein durch die verwendeten Faktoren bestimmt. Tabelle 3.6 gibt den Quotienten für einige der verwendeten Segmentgrößen der Flächen-

glättung mit Polynomflächen zweiten Grades an.

Segmentgröße	β	Segmentgröße	β
5x1	0,697	7x1	0,577
5x3	0,543	7x3	0,454
5x5	0,392	7x5	0,328
5x7	0,328	7x7	0,274

Tab. 3.6 Quotient der Rauschverminderung β für die Glättung mit verschiedenen Segmentgrößen

Die Reduzierung der Meßwertstreuung mit den berechneten Werten konnte an Modellsystemen mit breiten Banden bestätigt werden. Eine Fourier-Auswertung nach Abschnitt 3.4.3. für geglättete Leerspektren zeigt, daß die Reduzierung des Rauschanteils im Gegensatz zur reinen Golay-Savitzky-Glättung auch bei niedrigen Frequenzen erfolgt.

2) Die Verfälschung der Bandenform, die aus der Faltung mit einem digitalen Filter resultiert, ist abhängig von der Übertragungsfunktion des Filters, die durch eine Fourier-Analyse zu bestimmen ist. Da sich die hier benutzten Glättungsfaktoren jeweils reihenweise nur um einen konstanten Betrag von den entsprechenden Golay-Savitzky-Faktoren unterscheiden, kann festgestellt werden, daß sich die Übertragungsfunktionen entsprechen, wenn die Funktionsverläufe in den Zeilen (die Spektren) gleich oder ähnlich sind. Dies konnte bei der Dämpfung der Amplitude einer Gauß-Kurve durch Modellrechnung bestätigt werden. Die Übertragungsfunktion des Golay-Savitzky-Filters ist von Willson und Edwards (49) aus-

führlich mit ihren Konsequenzen für die Glättung von Lorentz- und Gauß-Kurven beschrieben worden.
Die Vorteile des beschriebenen Verfahrens im Vergleich zur üblichen Polynomglättung lassen sich so zusammenfassen:

- Bei gleicher Segmentbreite läßt sich eine höhere Verminderung der Signalstreuung erreichen.
- Da die Glättung gleichzeitig in Richtung beider Achsen des Datenfeldes erfolgt, können auch niederfrequentes Rauschen und nicht-zufällige Fehler zwischen den Zeilen (Spektren) ausgeglichen werden.

Es sei erwähnt, daß das beschriebene Verfahren auch eine Verbesserung gegenüber einer Glättung ergibt, die zuerst die einzelnen Zeilen eines Segmentes und dann die zentrale Spalte glättet. Auch für ein solches Vorgehen lassen sich symmetrische Faktorenfelder angeben, die jedoch nicht die Streuungsverminderung der Flächenglättung erreichen (z.B. für ein 5x5 Segment $\beta = 0{,}486$).

3.5.3. Korrektur des Zeitganges innerhalb eines Spektrums

Da die Registrierzeit eines Spektrums nicht vernachlässigbar klein ist, werden verschiedene Punkte eines Spektrums zu verschiedenen Zeitpunkten registriert, wie am Beispiel des 50 ms-Scans dargestellt ist.

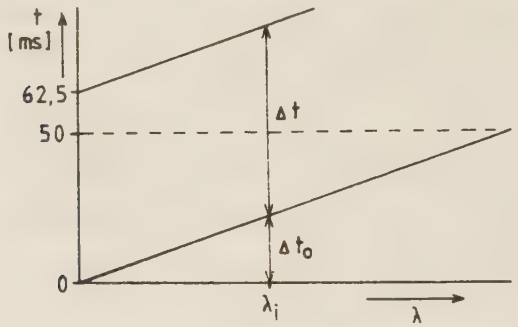


Abb. 3.20 Darstellung des Zeitpunktes t der Meßwertregistrierung am Beispiel des 50 ms-Scans

Da der Abstand Δt zwischen Meßpunkten gleicher Wellenlänge λ_i immer konstant bleibt, ist eine Auswertung des Extinktionsverlaufes getrennt für jedes λ_i, unter Berücksichtigung des jeweiligen Δt_{oi}, möglich. Die Anwendung der Mehrkomponentenanalyse erfordert jedoch die zeitliche Äquivalenz aller Meßpunkte, die bei unbekannter Konzentrations/Zeit-Beziehung nur durch Interpolation der Meßdaten näherungsweise herzustellen ist.

Für Eich- und Vergleichszwecke ist es auch erforderlich, die Wellenlängenachse von der Skalierung des Registrierungszeitpunktes auf die übertragbare Skalierung durch die Wellenlängeneinheit (nm) umzustellen. Auch hier ist eine Interpolation der Meßdaten notwendig.

Als geeignetes Interpolationsverfahren, das in einem Rechenschritt in beiden Achsenrichtungen interpoliert, erwies sich die Verwendung eines entsprechenden Funktionswertes einer an ein Feldsegment angepaßten Polynom-Flächenfunktion (s. Abschn. 3.5.2.); als Modellfunktion wurde eine Funktion zweiten Grades ohne das gemischte Glied benutzt. Im Gegensatz zur reinen Glättung ist zur Ermittlung eines interpolierten Punktes nach

$$Y_{int} = a_o + b_1\Delta x_1 + b_2\Delta x_2 + c_1\Delta x_1^2 + c_2\Delta x_2^2$$

$\Delta x_1, \Delta x_2$: Abstand des interpolierten Punktes vom Zentralpunkt

auch die Bestimmung der Regressionsparameter b_1, b_2, c_1 und c_2 notwendig. Dieses Verfahren wurde als Bestandteil der Spektrenbearbeitung für ein 5x3 Segment entwickelt; (Interpolation auf Registrierungsbeginn)· Nach dem Rechengang von Anhang 3 ergibt sich für den Faktor p(i,j):

$$p(i,j)\cdot 210 = 62 - 10i^2 - 42j'^2 + 7\Delta x_1 + 21j'\Delta x_2 + \Delta x_1^2(-10 + 5i^2) + \Delta x_2^2(-42 + 63j'^2)$$

mit $j' = j + s_i$

Da für jeden Ordinatenwert j mit $j \neq 0$ auch eine Zeitdifferenz s_i zu berücksichtigen ist, ergibt sich ein komplizierter Ausdruck zur Interpolation eines Punktes; bei günstiger Zusammenfassung von Termen führt das Unterprogramm zur Interpolation eines Punktes (s. Anhang 4) 33 Multiplikationen aus.

Das Verfahren bietet auch die Möglichkeit, eine Interpolation des ersten und letzten Spektrums in einer Gruppe von Spektren durchzuführen, indem für den Interpolationsabstand $1 + \Delta x_2$ (dies bedeutet eine Interpolation über die Meßdaten hinaus), bzw. $1 - \Delta x_2$ benutzt wird.

Für $\Delta x_1 = \Delta x_2 = 0$ ist eine Verminderung der Streuung von $\beta = 0{,}543$ zu erwarten, da so die Interpolation einer Glättung nach Abschnitt 3.5.2 entspricht. Dieser Wert bleibt für die Interpolation erhalten, wenn der mittlere Interpolationsabstand $\bar{\Delta x}_1$ bzw. $\bar{\Delta x}_2$ innerhalb eines Spektrums kleiner als ca. 0,7 bleibt. Für die verfügbaren Scangeschwindigkeiten sind die entsprechenden Werte:

50 ms : $\bar{\Delta x}_2 = 0{,}41$

1 ms : $\bar{\Delta x}_2 = 0{,}273$ $\qquad \bar{\Delta x}_1 = 0{,}25$

Wie durch Modellrechnung bestätigt, bleibt also die glättende Funktion des Interpolationsverfahrens unter normalen Anforderungen erhalten.

Eine zum Vergleich durchgeführte lineare Interpolation zeigte folgende Ergebnisse:

- Das Rechenprogramm ist nur geringfügig schneller.

- Die Verminderung der Streuung ist abhängig von Δx_1 und Δx_2; für die nacheinander durchgeführte lineare Interpolation in x_1- und x_2-Richtung ist $0,5 \leq \beta \leq 1$ mit einem Mittelwert von 0,78.
- Die Anpassung an einen gegebenen Kurvenverlauf ist für die lineare Interpolation deutlich schlechter, wenn starke Krümmungen auftreten. So nimmt die Reststreuung durch mangelhafte Interpolation innerhalb eines exponentiellen Modell-Verlaufes bei Verwendung einer linearen Interpolation mit wachsender Zeitkonstante zu, wie Tabelle 3.7 zeigt.

Interpolationsverfahren	Reststreuung $s_R \cdot 10^3$ Zeitkonstante			
	0,05	0,1	0,2	0,5
lineare Interpolation	0,2	0,7	2	7
Flächen-Interpolation	0,2	0,2	0,1	0,1

Tab. 3.7 Reststreuung der Anpassung für ein Modellsystem 1.Ordnung

4. Mehrkomponentenanalyse innerhalb eines kinetischen Systemes

Als Testsystem für die Erfassung eines kinetischen Systemes wurde die Zhabotinsky-Belousov-Reaktion (Z.-B.-Reaktion) ausgewählt. Sie bietet einen sich stetig wiederholenden Zyklus zweier schneller Vorgänge; die absorbierenden Spezies sind die beiden Formen eines Indikators. Da sich deren Konzentrationen stets zur Einsatzkonzentration ergänzen, lassen sich die Ergebnisse einer getrennten Konzentrationsbestimmung in einfacher Weise kontrollieren.

4.1. Die Zhabotinsky-Belousov-Reaktion

B.P.Belousov beschrieb als erster die bei der durch Ce^{4+} katalysierten Bromierung von Malonsäure durch Bromat auftretenden chemischen Oszillationen; d.h. rhytmische zeitliche und/oder räumliche Konzentrationsänderungen von beteiligten Substanzen. Die Gesamtreaktion lautet :

$$2\ BrO_3^- + 3\ CH_2(COOH)_2 + 2\ H^+ \xrightarrow{Ce^{4+}} 2\ BrCH(COOH)_2 + 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Die Oszillation in der Konzentration des Katalysators kann eindrucksvoll durch das Redoxpaar Ferroin/Ferriin sichtbar gemacht werden; bei Abwesenheit von Ce kann der Indikator auch dessen Funktion übernehmen.

Die Oszillation kann bei günstiger Wahl der Anfangskonzentrationen mehrere Stunden dauern mit einer langsam abklingenden Amplitude. Räumliche Strukturen im Reaktionsverlauf wurden zuerst von A.M.Zhabotinsky untersucht.

Der Mechanismus der Reaktion ist komplex und nur zum Teil geklärt; im Jahre 1978 diskutierte Franck (50) 10 Teilreaktionen mit 12 Reaktanden; darüberhinaus wurden oszillierende Modellsysteme entwickelt und reaktive Zwischenprodukte identifiziert. Ein von Körös und Noyes (51) vorgeschlagener Mechanismus läßt sich grob so beschreiben (52):Es können zwei alternative Systeme von Teilreaktionen ablaufen, die sich gegenseitig ergänzen, durch Zwischenprodukte gekoppelt sind und beide zu den Reaktionsprodukten führen.

1) $Ce^{3+} \xrightarrow{HBrO_3} Ce^{4+}$ autokatalytisch

2) $Ce^{4+} \; BrCH(COOH)_2 \longrightarrow Ce^{3+}$

Das Vorhandensein von Br^- entscheidet darüber, welcher Reaktionsweg abläuft, da Reaktionsweg 2 Br^- erzeugt, während Br^- Reaktionsweg 1 inhibiert.

Abbildung 4.1 zeigt mit fester Wellenlänge spektroskopisch bestimmten Oszillationen einer Z.-B.-Reaktion; die beiden Reaktionswege sind durch den Abfall bzw. den Anstieg der Indikatorkonzentrationen gekennzeichnet.

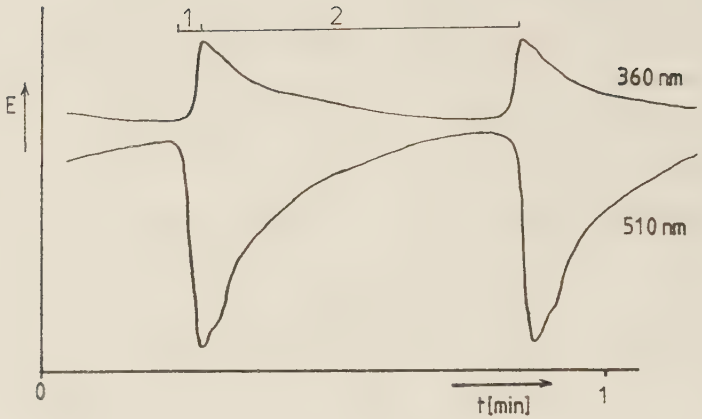


Abb. 4.1 Oszillationen des Z.-B.-Systemes

4.2. Durchführung und Eichung der Reaktion

Die Reaktion wurde in einer 1-cm-Quarzküvette ausgeführt, die im Probenraum des Rapidspektrometers steht. Da die Reaktion in räumlich verschiedenen Teilen außer Phase gerät, muß die Reaktionsmischung kräftig bewegt werden. Da ein Umlaufpumpsystem nicht ausreichte, wurde mit einem kleinen Rührer gerührt, der von einem auf die Küvette aufgesetzten Elektromotor angetrieben wird. Die Rührgeschwindigkeit darf allerdings nicht zu hoch sein, da sonst Luftblasen durch den Strahlengang des Spektrometers gewirbelt werden, die sich aufgrund der geringen Zeitkonstante des Meßsystemes als störende Extinktionsänderungen bemerkbar machen. Ebenso darf die

Reaktion nicht zu weit fortgeschritten sein; das entstehende CO_2 bildet dann Gasblasen, die an den Wänden der Küvette haften und so die Schichtdicke der Lösung verändern sowie wegen der Brechungs- und Reflexionsverluste eine Grundextinktion erzeugen.
Die verwendeten Anfangskonzentrationen orientieren sich an den von Field (53) empfohlenen Werten: In einer 1,25-m-H_2SO_4 Lösung sind die Konzentrationen von $NaBrO_3$ und der Malonsäure 0,07 bzw. 0,375 mol/l; die zum Start der Reaktion notwendige Br^--Konzentration ist 0,03 mol/l; die Konzentration des Redoxindikators Ferroin variiert im Bereich von 50 bis 200 µmol/l.

Die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten des Indikators in der reduzierten und oxidierten Form erfolgt durch Registrierung von je sieben Eichspektren, die jeweils 48-fach akkumuliert sind. Daraus werden durch lineare Regression an jedem Meßpunkt die Extinktionskoeffizienten gewonnen; diese werden, um die erreichte Genauigkeit aufrecht zu erhalten, als Fließkommazahlen in Dateien abgelegt. Abbildung 4.2 zeigt die benutzten Eichspektren des Ferroins und des Ferriins.

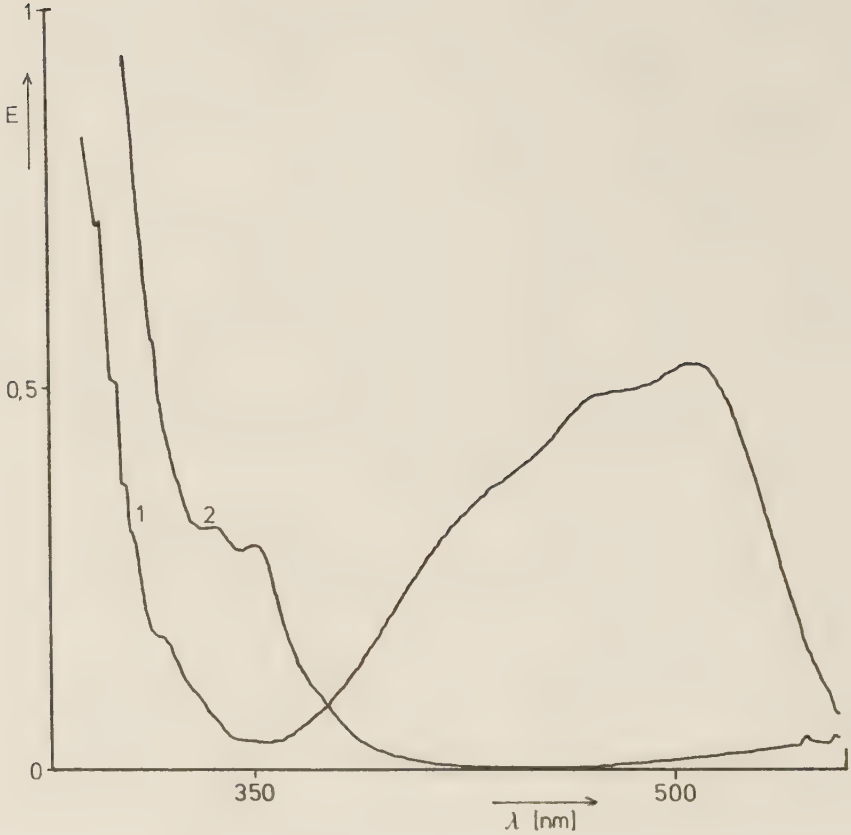


Abb. 4.2 Eichspektren der Indikatorformen Ferroin (1) und Ferriin (2) c = 0,045 mmol/l

4.3. Mehrkomponentenanalyse durch multiple Regression

Die Bestimmung der Konzentrationen von n Komponenten aus einem Absorptionsspektrum eines Substanzgemisches ist im Normalfall dann möglich, wenn die Extinktion an n Meßstellen gemessen wurde und die Extinktionskoeffizienten der Komponenten an den Meßstellen bekannt sind. Zu lösen ist ein Gleichungssytem auf der Grundlage des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$\underline{E}(n) = \underline{\underline{\varepsilon}}(n,n) \cdot \underline{X}(n) \quad \text{mit} \quad \underline{X} = \underline{C}\, d \qquad (4.1)$$

Ist die Zahl der Meßstellen größer als die Zahl der Komponenten ($\underline{\underline{\varepsilon}}(m,n)$ mit $m>n$), so ist das System überbestimmt. Nach Gauß liefert jedoch die nach Erweiterung mit der Transponierten $\underline{\underline{\varepsilon}}^T(n,m)$ erhaltene Lösung einen Fehlerausgleich.
Zum gleichen Ergebnis führt die explizite Formulierung des Problemes als multiple, lineare Regression. Hier wird für jede Meßstelle der Ansatz

$$E_i = \varepsilon_{i1} \cdot x_1 + \varepsilon_{i2} \cdot x_2 + \ldots . \varepsilon_{in} \cdot x_n + \Delta_i \qquad (4.2)$$

Δ_i: Fehler der i-ten Meßstelle

gemacht; die Bestimmung der $x_1, x_2, \ldots x_n$ muß so erfolgen, daß die Fehlerquadratfunktion

$$F = \sum_{i=1}^{m} \Delta_i^2$$

minimal wird. Im folgenden wird nach diesem Verfahren gearbeitet, da hier in übersichtlicher Weise zusätzliche Parameter eingefügt werden können.

Die sinnvolle Anwendung und die Richtigkeit des Ergebnisses der Mehrkomponentenanalyse sind an eine Reihe von Voraussetzungen geknüpft.

- Das Lambert-Beersche Gesetz gilt, und die Extinktionen der Komponenten an einer Meßstelle sind additiv.
- Die benutzten Extinktionskoeffizienten sind richtig.
- Die Wellenlängen werden bei allen Messungen ohne nennenswerte Abweichungen reproduziert. (Die resultierenden Abweichungen der Extinktion sind klein gegen δE.)
- Die Fehler der Extinktionsmessung sind an allen Meßstellen gleich und normalverteilt.

Im vorliegenden Fall konnte die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für beide Komponenten anhand der Eichmessungen überprüft werden; da die absorbierenden Substanzen zwei voneinander unabhängige Spezies in geringer Konzentration sind, kann von der Additivität der Extinktionen ausgegangen werden.

Für die Extinktionskoeffizienten läßt sich feststellen, daß ihre Fehler aufgrund der Wiederholungsmessungen klein sind gegen die der Extinktionen der kinetischen Messungen; die Wellenlängenreproduzierbarkeit wurde mit einem geringen Wert bestimmt (s. Abschnitt 3.3.1).

Die Normalverteilung des Extinktionswerte konnte bei der wiederholten Registrierung statischer Spektren mit einer Sicherheit von 95 % nachgewiesen werden; dazu diente ein Test (80), der das Verhältnis von Spannweite zum Schätzwert der Standardabweichung mithilfe einer Unter- und Obergrenze beurteilt. Die Konstanz der

Fehler von E_i ist jedoch über das ganze, registrierte Spektrum nicht gegeben (s. Kap. 3.4), sondern nur, wenn in einem kleinen Bereich des Spektrums mit ähnlichen Extinktionswerten gemessen wird.
Die Standardabweichung der durch multiple Regression bestimmten Konzentrationen ist nach Draper und Smith (54) gegeben durch

$$s_{x_i} = \sigma_E \cdot \sqrt{P_{ii}} \qquad P_{ii}: \text{ i-tes Diagonalelement von } (\underline{\underline{\varepsilon}}^T \cdot \underline{\underline{\varepsilon}})^{-1} \qquad (4.3a)$$

Die ausmultiplizierte Form dieses Ausdruckes entspricht der von Zinn (55) bestimmten Gleichung für eine Komponente eines Zweikomponentensystemes

$$s_{x_1} = \frac{1}{\sqrt{\Sigma\varepsilon_1^2}} \cdot \left(\sqrt{1 - \frac{(\Sigma\varepsilon_1\varepsilon_2)^2}{\Sigma\varepsilon_1^2 \, \Sigma\varepsilon_2^2}} \right)^{-1} \cdot \sigma_E$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\Sigma\varepsilon_1^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-r_{12}^2}} \cdot \sigma_E = \frac{1}{H_1} \cdot \frac{1}{\Xi_{12}} \cdot \sigma_E \qquad (4.3b)$$

Die Größe H trägt Information über die Größe der benutzten Eichwerte; sie wurde deshalb von Zinn als die Empfindlichkeit einer Komponente bezeichnet. Die Größe Ξ beinhaltet über den Korrelationskoeffizienten r die 'Ähnlichkeit' der Eichspektren; Zinn bezeichnete sie deshalb als die duale Selektivität der Analyse. Mit diesen Parametern läßt sich der Einfluß der Eichwerte auf den Fehler der Konzentrationsbestimmung - auch bei mehreren Komponenten - beurteilen.

4.3.1. Auswahl der Meßstellen

Routinemäßig wird die Mehrkomponentenanalyse mit möglichst wenigen Meßstellen durchgeführt, um den Meß- und Rechenaufwand gering zu halten. Herschberg (56) schlug vor, einen optimalen Satz von n Meßstellen für n Komponenten dadurch zu bestimmen, daß aus der Matrix $\underline{\underline{\varepsilon}}$ eine Untermatrix mit maximaler Determinante ausgewählt wird. Da ihm der Rechenaufwand zu groß schien, verwendete er stattdessen eine Überbestimmung des Systemes mit 20-40 Meßstellen für $n \leq 6$ Komponenten. Eine Optimierung im Sinne von Herschberg leistete Steffens (57) durch Auswertung der Konditionszahl der Matrix; sie stellte jedoch auch fest, daß sich durch Überbestimmung mit wenigen, weiteren Punkten eine weitere Verbesserung erreichen läßt. Schmidt (58), Doerffel (59) und Klabuhn (60) verwendeten für ihre Mehrkomponentenanalyse ebenso eine Überbestimmung mit bis zu 50 Punkten ohne objektives Auswahlverfahren; Bergmann und Junker (61) hingegen benutzten die Totalempfindlichkeit und die Selektivität zur Auswahl von 2 n Meßstellen. Die Nutzung aller verfügbaren Meßstellen empfahlen Lübbers und Niesel (62), ohne dies jedoch näher auszuführen.

Als Kriterium für die Verbesserung eines Verfahrens durch Hinzunahme eines weiteren Meßpunktes läßt sich die Verringerung des Fehlers der Konzentrationsbestimmung nach Gleichung 4.3 benutzen. Ist die Voraussetzung

der Konstanz des Extinktionsfehlers gegeben, so ist σ_E von der Auswahl der Meßstellen unabhängig. Es erscheint jedoch vorstellbar, daß bei Hinzunahme eines Punktes eine Verkleinerung der Selektivität nicht durch die Verbesserung der Empfindlichkeit der Komponenten aufgewogen wird. Daß dies nicht möglich ist, sei im folgenden für die Komponente 1 eines Zweikomponentensystemes gezeigt.

Aus der Fragestellung

$$s_{x_1}(m+1) \overset{?}{\leqslant} s_{x_1}(m)$$

$s_{x_1}(m+1), s_{x_1}(m)$: Konzentrationsfehler der Analyse mit m+1 bzw. m Punkten

läßt sich nach Einsetzen der Definitionsgleichung 4.3 ein Ausdruck entwickeln der Form

$$0 \overset{!}{\leqslant} (\varepsilon_1(m+1)\cdot\Sigma\varepsilon_2^2 - \varepsilon_2(m+1)\cdot\Sigma\varepsilon_1\varepsilon_2)^2 \qquad (4.4)$$

Da diese Bedingung unabhängig von den Extinktionskoeffizienten der neuen Meßstelle und unabhängig von den bisher benutzten Meßstellen immer erfüllt ist, läßt sich folgern, daß durch Hinzunahme eines weiteren Punktes zu einer vorgegebenen Gruppe von Meßwerten der Fehler der Konzentrationsbestimmung nicht vergrößert werden kann, sondern im ungünstigsten Fall gleich bleibt.[1)] Das bedeutet, daß die Berücksichtigung aller Meßstellen

1) Für 3 Komponenten gelten entsprechende Überlegungen.

in der Zweikomponentenanalyse den geringsten Fehler der Konzentrationsbestimmung ergibt; dies gilt allerdings streng nur, wenn alle Meßstellen die gleiche Genauigkeit aufweisen. Dies läßt sich nach dem in Abschnitt 4.3.2. beschriebenen Verfahren erreichen; die folgenden Überlegungen beziehen sich auf so behandelte Meßwerte.

Aus Gleichung 4.4 folgt auch, daß ein Meßpunkt dann keinen Beitrag zur Verbesserung des Konzentrationsfehlers der Komponente 1 liefert, wenn für die Extinktionskoeffizienten gilt

$$\frac{\varepsilon_1(m+1)}{\varepsilon_2(m+1)} = \frac{\Sigma \varepsilon_1 \varepsilon_2}{\Sigma \varepsilon_2^2} \qquad (4.5)$$

Die Effizienz einer Meßstelle läßt sich also nur in Bezug auf die schon vorher benutzten Meßstellen beurteilen; es gibt also für die Mehrkomponentenanalyse keine ausgezeichneten Meßstellen wie den isosbestischen Punkt oder Punkte mit E = 0.

Um zu einer Aussage zu kommen, welchen Wert eine Meßstelle im Satz aller m Meßstellen hat, sei die relative Vergrößerung v der Varianz der Konzentration betrachtet, die sich ergibt, wenn eine Meßstelle unberücksichtigt bleibt:

$$v_1 = \frac{s_{x1}^2(m-1) - s_{x1}^2(m)}{s_{x1}^2(m)} \qquad (4.6)$$

Der Ausdruck v_1 verändert sich gleichsinnig mit $\Delta = s_{x1}(m-1) - s_{x1}(m)$; er wurde benutzt, da sich ein einfacher Ausdruck für v_1 ergibt:

$$v_1 = g_1 \frac{s_{x1}(m)}{\sigma_E} \qquad \text{mit} \qquad (4.7)$$

$$g_1 = \frac{(\varepsilon_1(m-1) \cdot \Sigma \varepsilon_2^2 - \varepsilon_2(m-1) \cdot \Sigma \varepsilon_1 \varepsilon_2)^2}{(\Sigma \varepsilon_2^2)^2 - \varepsilon_2^2(m-1) \cdot \Sigma \varepsilon_2^2}$$

In Gleichung 4.7 ist nur g_1 von der jeweiligen Meßstelle abhängig; Abbildung 4.3 zeigt die Auftragung von g für beide Komponenten gegen die Meßstelle in einem Spektrum der registrierten Kinetik. Die Stellen, an denen g minimal wird, entsprechen den nach Gleichung 4.5 bestimmten Meßstellen; der Verlauf entspricht im wesentlichen den Spektren der beiden Komponenten.
Mithilfe der g-Werte für die beiden Komponenten läßt sich auch ein Überblick darüber erreichen, wie die hohe Redundanz der Meßstellen die Ergebnisse der Analyse verbessert. Entnimmt man, ausgehend von allen verfügbaren Meßpunkten, jeweils den, der den geringsten Wert für

$$g_g = g_1 \cdot s_{x1}^2 + g_2 \cdot s_{x2}^2$$

ergibt, so sollte sich sukkzessive die Standardabweichung der Ergebnisse vergrößern.

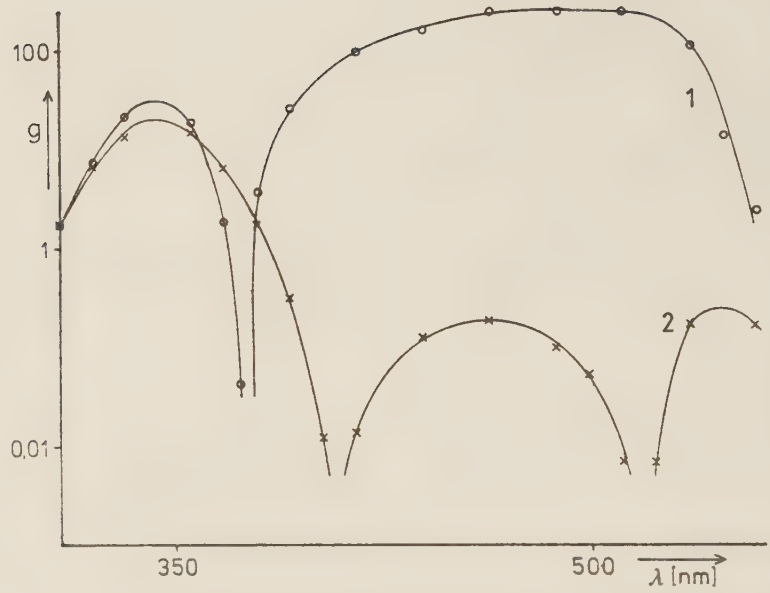


Abb. 4.3 Abhängigkeit des g-Wertes von der Wellenlänge für die beiden Indikatorformen

Abbildung 4.4 zeigt eine entsprechende Auftragung für die gemessene Kinetik. Es zeigt sich, daß auch mit nur wenigen Meßstellen ein geringer Meßfehler zu erreichen ist, der durch Benutzung aller Meßstellen nur noch geringfügig verbessert wird. Trotzdem spricht bei der Verfügbarkeit schneller, rechnergekoppelter Meßgeräte für die maximale Redundanz der Meßstellen:

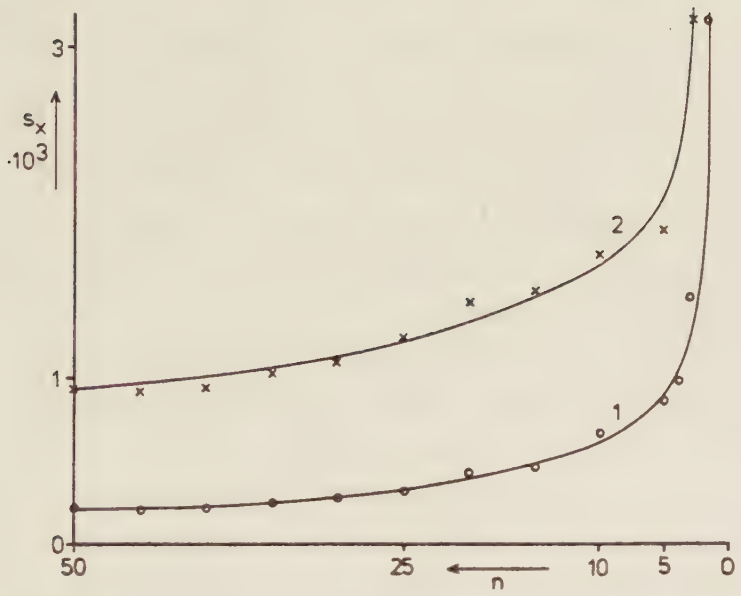


Abb. 4.4 Vergrößerung von s_{x_1} und s_{x_2} der beiden Indikatorformen mit sinkender Zahl n der für die Auswertung benutzten Punkte

- Sie bietet die höchstmögliche Sicherheit gegen Störungen und systematische Fehler einzelner Meßpunkte.
- Eine Optimierung der Meßstellen entfällt.
- Der Student-Faktor zur Berechnung des Vertrauensbereiches des Ergebnisses ist minimal.

4.3.2. Gewichtung der Meßstellen

Bei der Anwendung regressionsanalytischer Methoden wird häufig die Gleichheit der Standardabweichungen aller Meßwerte ohne Überprüfung vorausgesetzt. Die Ungültigkeit dieser Annahme hat zur Folge, daß die Regressionsrechnung Meßwerte mit geringer Qualität -d.h. mit hohem statistischem Meßfehler oder mit systematischem Meßfehler, der als quasi-statistischer Fehler in die Rechnung eingeht - in gleichem Maße berücksichtigt wie Meßwerte geringer Qualität (70). Dadurch kann das Ergebnis der Regressionsrechnung eine höhere Standardabweichung als ohne Benutzung der ungünstigen Meßwerte aufweisen und mit einem systematischen Fehler behaftet sein. Für den Fall rein statistischer Meßfehler läßt sich dies ausgleichen, indem jedem Meßwert ein Gewichtsfaktor w_i zugeordnet wird und nun statt der Summe der Abweichungsquadrate die Summe der mit ihrer jeweiligen Gewichtung multiplizierten Abweichungsquadrate

$$F = \sum_{i=1}^{m} (w_i \cdot \Delta_i)^2 \longrightarrow \text{Min !}$$

minimiert wird. Im Idealfall entspricht w_i der reziproken Standardabweichung $1/\sigma_{Ei}$ des Meßwertes; diese muß aus theoretischen Überlegungen bekannt sein oder durch Mehrfachmessungen als s_{Ei} geschätzt werden. Tritt der Sonderfall auf, daß der relative Fehler der Meßwerte konstant ist, so ist eine Gewichtung mit $1/E_i$ angebracht.

Für eine multiple Regressionsrechnung mit ausschließlich linearen Gliedern ohne absolutes Glied läßt sich eine Gewichtung berücksichtigen, indem alle Meß- und Eichwerte mit dem jeweiligen Gewichtsfaktor multipliziert werden und mit diesen Werten eine übliche Regressionsrechnung durchgeführt wird. Abbildung 4.5 zeigt an einem Beispiel der registrierten Kinetik, wie sich das Spektrum und der Verlauf der Standardabweichungen durch Gewichtung verändern.
Im vorliegenden Fall differieren die Standardabweichungen der Meßwerte um mehr als eine Zehnerpotenz; eine Gewichtung der Meßwerte scheint also sinnvoll. Hier soll die Auswertung von statischen und innerhalb eines kinetischen Experimentes registrierten Spektren des Ferroin/Ferriin Indikators durch gewichtete und ungewichtete Analyse verglichen werden. Zur Berechnung des Gewichtsfaktors wird die nach Abschnitt 3.4.2 berechnete Näherung für σ_E benutzt; zum Vergleich dient eine Gewichtung mit den Faktoren $^1/E_i$ und I_{oi} (Signalintensität der Vergleichsstrahlmessung).

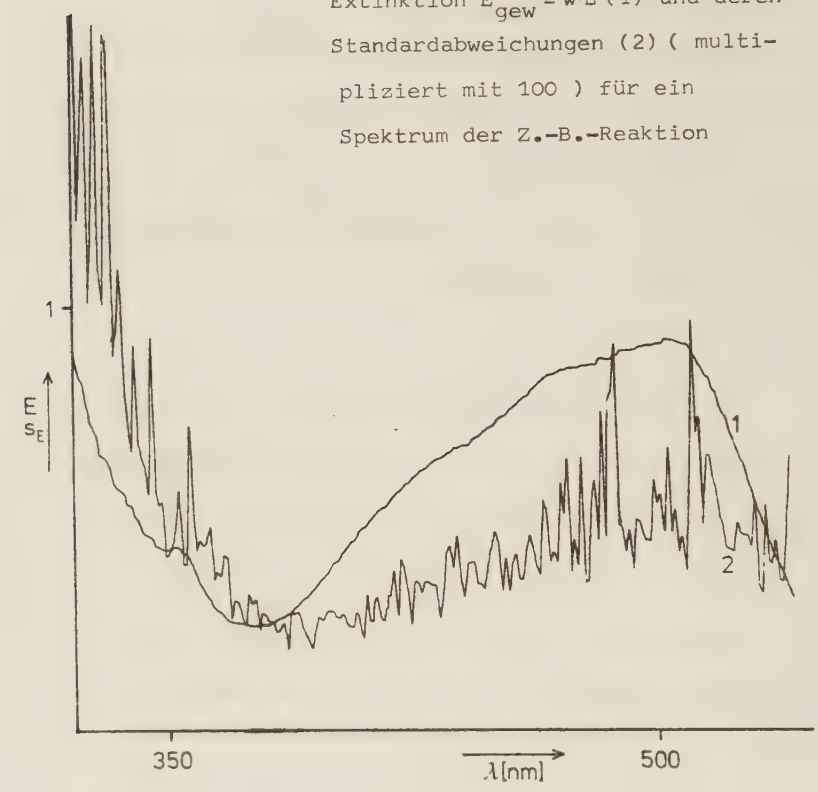
Es ist offensichtlich, daß die Reststreuung s_R

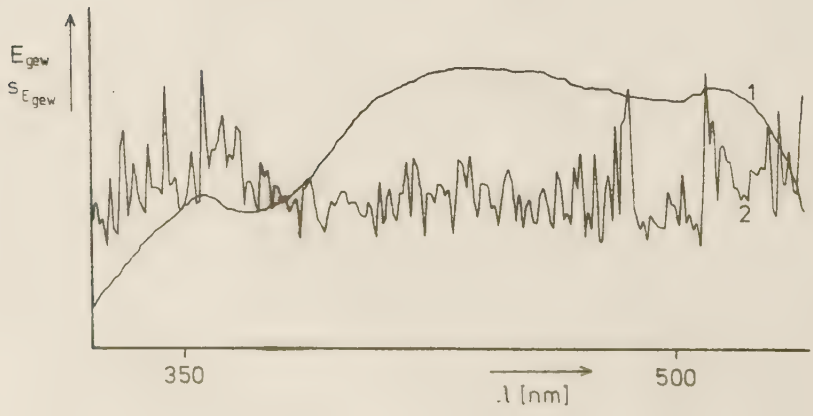
$$s_R = \sqrt{\frac{\sum (E_i - E_{iR})^2}{n-2}}$$

E_{iR}: durch Regression berechnete Extinktion

für eine gewichtete Analyse größer als die der ungewichteten Analyse sein muß, da ja ein anderes Ausgleichskriterium verwendet wird. Wie Tabelle 4.1 an zwei Bei-

Abb. 4.5 Extinktion E und gewichtete Extinktion $E_{gew} = w \cdot E$ (1) und deren Standardabweichungen (2) (multipliziert mit 100) für ein Spektrum der Z.-B.-Reaktion





spielen zeigt, ist die Anpassung jedoch nur unwesentlich schlechter.

System	mittlere Reststreuung s_R Gewichtungen			
	1	$1/E_i$	I_{oi}	$1/\sigma_{Ei}$
1	0,007	0,0073	0,0077	0,0077
2	0,0056	0,0057	0,0061	0,0061

Tab. 4.1 mittlere Reststreuung bei der Zweikomponentenanalyse mit verschiedenen Gewichtungen
System 1: dynamisches System
System 2: statisches System

Dieses Kriterium ist also nicht zum Vergleich der Gewichtungen geeignet; die Wirksamkeit einer gewichteten Mehrkomponentenanalyse zeigt sich jedoch in der Verminderung der Streuung der Ergebnisse. Wie Tabelle 4.2 verdeutlicht, ist die Standardabweichung der Summenkonzentration, berechnet über 24 nacheinander registrierte Spektren, durch eine gewichtete Rechnung zu verbessern. Dies beruht darauf, daß die Meßwerte mit geringerem Gewicht in die Rechnung eingehen, für die ein größerer Fehler zu erwarten ist. Dies gilt auch für Fehler, die sich auf ein ganzes Spektrum oder Teilbereiche eines Spektrums auswirken (Grundwertsubtraktion und niederfrequentes Rauschen), so daß durch die Gewichtung auch eine höhere Richtigkeit des Konzentrationsergebnisses des einzelnen Spektrums resultiert.

System	Standardabweichung der Summenkonzentration [µmol/l] Gewichtungen			
	1	$^1/E_i$	I_{oi}	$^1/\sigma_{E_i}$
1	1,09	0,955	0,909	0,909
2	0,555	0,409	0,391	0,391

Tab. 4.2 Standardabweichung der Summenkonzentration berechnet über 24 Spektren

Im Falle systematischer Fehler von Meßwerten, wie sie im vorliegenden Meßsystem insbesondere durch mangelnde Linearität des A/D-Wandlers zu erwarten sind, kann eine Gewichtung der Meßwerte die Richtigkeit des Ergebnisses nur verbessern; ein richtiges Ergebnis kann nur durch Korrektur oder durch Auslassen von Meßwerten mit systematischen Fehlern erreicht werden. Da die Auswirkung dieser systematischen Fehler auf die Extinktion genauso wie für die zufälligen Fehler mit steigender Extinktion und sinkender Signalintensität wächst, gewichten die verwendeten Faktoren die Extinktionswerte auch gleich-

System	Sollwert	Sollwert-Istwert-Differenz [mmol/l] Gewichtungen			
		1	$^1/E_i$	I_{oi}	$^1/\sigma_{E_i}$
1	0,1364	0,0026	0,0021	0,0015	0,0015
2	0,0757	0,001	0,0009	0,0002	0,0002

Tab. 4.3 Sollwert/Istwert-Vergleich bei den Gewichtungen

zeitig hinsichtlich ihrer systematischen Fehler. Dieser Effekt läßt sich nachweisen anhand der Sollwertabweichung der Summenkonzentration über eine Reihe von Spektren, wie Tabelle 4.3 zeigt.

Die durch Gewichtung verbesserte Anpassung an die Meßwerte läßt sich durch weitere Kriterien belegen:

- die Größe einer für alle Meßstellen gleichen Grundextinktion, wenn diese in der Regressionsrechnung als zusätzlicher Parameter eingeführt wird
- die Standardabweichung der Ergebnisse bei Benutzung verschiedener Gruppen von Meßwerten.

Tabelle 4.4 zeigt entsprechende Ergebnisse.

	Grundextinktion der Regressionsanalyse Gewichtungen			
System	1	$^1/E_i$	I_{oi}	$^1/\sigma_{E_i}$
1	-0,006	-0,003	-0,003	-0,004
2	-0,005	-0,0	-0,001	-0,001
	Standardabweichung der Summenkonzentration [µmol/l]			
1	4,41			2,23
2	1,66			0,74

Tab 4.4 Grundextinktion und Standardabweichung bei Benutzung verschiedener Meßwertbereiche

Bei einem Vergleich der Gewichtungen zeigt sich, daß die Gewichtung mit $^1/E_i$ eine geringere Wirksamkeit als die beiden anderen Gewichtungen besitzt, während die Gewich-

tungen mit I_{oi} und $1/\sigma_{Ei}$ fast identische Ergebnisse haben, obwohl nur letztere eine begründete Näherung für σ_E verwendet. Die Signalintensität hat also in den vorliegenden Messungen einen stärkeren Niederschlag auf den Extinktionsfehler als die Größe der Extinktion.

Es lassen sich keine allgemeinen Aussagen darüber machen, wie sich Selektivität und Empfindlichkeit der Komponenten durch Gewichtung verändern. Im Normalfall verringert sich die Selektivität des Systemes, da ja die Eichspektren in gleicher Weise gefaltet werden; der Zahlenwert ist jedoch sehr unempfindlich auf diese Veränderung (z.B. $\Xi = 0{,}985$ zu $\Xi = 0{,}977$ für System 2). Die Empfindlichkeit der Komponenten verschiebt sich entsprechend der Gewichtung der Meßstellen; die Standardabweichung der Konzentration der Komponente, deren Meßstellen geringer gewichtet werden, erhöht sich dadurch im Vergleich zur normal für die ungewichtete Analyse berechneten - für die andere Komponente resultiert eine entsprechende Verringerung.
Für die vorliegenden Messungen konnte gezeigt werden, daß durch Gewichtung der Meßstellen die Genauigkeit und Richtigkeit der Mehrkomponentenanalyse verbessert wird. Die Durchführung der Mehrkomponentenanalyse mit der Gewichtung $1/\sigma_{Ei}$ ist jedoch auch in folgender Hinsicht von Vorteil: Da so erreicht wird, daß alle Extinktionswerte in guter Näherung die gleiche Standardabweichung aufweisen, ist das im Abschnitt 4.3.2. dis-

kutierte Benutzung aller verfügbaren Meßstellen ohne Vorbehalte möglich. Damit nutzt die Analyse die vorhandene Information weitestmöglich aus, da alle Meßwerte, allerdings unter Berücksichtigung ihrer jeweiligen Zuverlässigkeit, in die Rechnung eingehen; sie ist damit jeder Auswahl von Meßstellen hinsichtlich der erreichten Genauigkeit und Richtigkeit überlegen, wenn ein zutreffendes Modell oder Messungen der Standardabweichung der Extinktion vorliegen.

4.4 Ergebnisse der Auswertung

Die zeitabhängig registrierten Spektren der Z.-B.-Reaktion wurden entsprechend den vorhergehenden Überlegungen unter Verwendung aller Meßstellen und mit einer Gewichtung mit $^1/\sigma_{E_i}$ durch eine Mehrkomponentenanalyse ausgewertet. Der optimale Wellenlängenbereich der Registrierung wurde dabei nur abgeschätzt. Ein typischer Reaktionsverlauf mit dem Reaktionsweg 1 ist in Abbildung 4.6 wiedergegeben. Dieser Reaktionsweg zeigt den für autokatalytische Reaktionen typischen S-förmigen Verlauf. Eine kinetische Auswertung der Messungen läßt sich ohne zusätzliche Annahmen nicht durchführen, da die Kenntnis der Konzentrationen weiterer Reaktionspartner notwendig wäre.

Die vollständige Mehrkomponentenanalyse der dargestellten Kinetik zeigt Tabelle 4.5. Die angegebenen Konzentrationsfehler s_x [1)] und die Selektivität der Analyse sind nach Gleichung 4.3 unter Berücksichtigung der Gewichtung der Extinktionswerte berechnet; die geringe Variation der Selektivität beruht darauf, daß jedes Spektrum seine eigene, typische Gewichtung erfährt.

Um zu überprüfen, inwieweit die berechnete Konzentrations-Standardabweichung ein Maß für die Genauigkeit des Verfahrens darstellt, wurde sie verglichen mit der Standardabweichung über die Konzentrationen, die

1) Als Schätzwert für σ_E dient die Reststreuung.

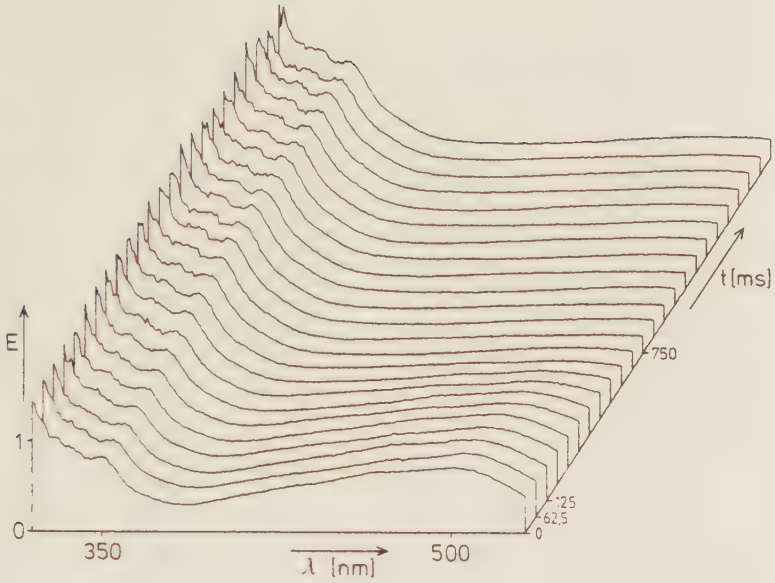
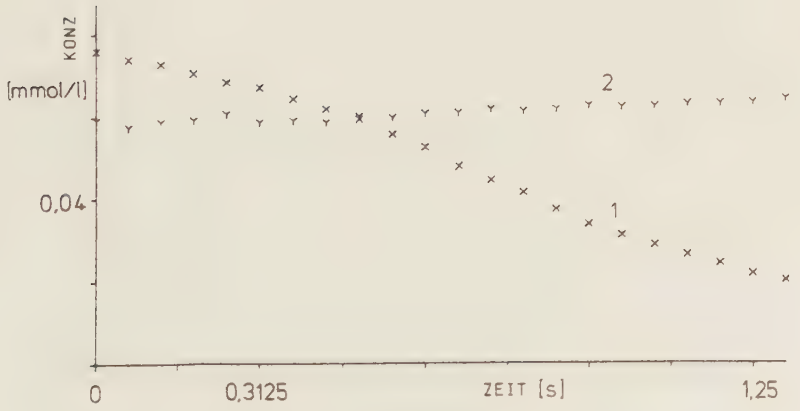


Abb. 4.6 Beispiel für die Registrierung der Z.-B.-Reaktion und der zugehörige, berechnete Konzentrationsverlauf

(1 = Ferroin, x 10 gespreizt
2 = Ferriin)



Konzentrationen					Reststreuung	Selektivität
c_1 [µmol/l]	s_{x_1}	c_2 [µmol/l]	s_{x_2}	c_1+c_2 [µmol/l]	s_R	Ξ_{12}
7,69	0,020	59,93	0,117	67,62	0,0051	0,970
7,46	0,020	59,20	0,116	66,66	0,0047	0,971
7,34	0,018	60,31	0,103	67,65	0,0049	0,970
7,13	0,018	60,50	0,103	67,63	0,0049	0,970
6,93	0,017	61,17	0,098	68,10	0,0059	0,970
6,76	0,019	60,23	0,107	66,99	0,0070	0,970
6,48	0,021	61,22	0,123	67,70	0,0081	0,970
6,22	0,018	60,99	0,102	67,21	0,0070	0,970
6,00	0,016	61,50	0,095	67,50	0,0061	0,969
5,65	0,019	61,15	0,110	66,80	0,0057	0,969
5,34	0,020	62,17	0,118	67,52	0,0072	0,969
5,01	0,021	62,37	0,124	67,38	0,0071	0,969
4,54	0,015	63,13	0,093	67,67	0,0043	0,969
4,22	0,017	63,25	0,101	67,47	0,0051	0,969
3,81	0,015	63,28	0,094	67,09	0,0056	0,969
3,45	0,016	64,16	0,100	67,61	0,0064	0,968
3,17	0,017	64,12	0,102	67,30	0,0072	0,968
2,92	0,017	64,74	0,104	67,66	0,0082	0,968
2,72	0,017	64,37	0,106	67,09	0,0065	0,968
2,51	0,019	64,76	0,113	67,27	0,0053	0,968
2,25	0,017	64,76	0,104	67,01	0,0049	0,967
2,11	0,016	65,03	0,100	67,14	0,0041	0,967

Tab. 4.5 Auswertung der in Abbildung 4.6 wiedergegebenen Kinetik (Meßbedingungen siehe dort)

für nacheinander registrierte Spektren stabiler Ferroin/Ferriin-Gemische berechnet wurden. Dabei zeigte sich, daß letztere grundsätzlich um einen Faktor 1,05 bis 2,7 größer war; eine Abhängigkeit von der Absolutkonzentration, dem Konzentrationsverhältnis, der angewendeten Glättung und der jeweiligen Komponente konnte nicht festgestellt werden. Diese Beobachtung spiegelt die in Abschnitt 3.3.1 diskutierten Unterschiede in den registrierten Spektren wieder.

Der Wert der kinetischen Messung und der Auswertung läßt sich jedoch anhand der innerhalb eines Oszillationszyklus als konstant zu betrachtenden Summe der Konzentrationen der beiden Indikatorformen beurteilen, die durch die Einsatzkonzentration des Indikators vorgegeben ist. Dazu wurden eine Reihe von Messungen der Z.-B.-Reaktion durchgeführt, die sich in der Einsatzkonzentration des Indikators c_o und in engen Grenzen in der Zusammensetzung der Reaktionslösung (und damit im Konzentrationsverhältnis der Indikatorformen) unterscheiden (s. Abschnitt 4.2). Tabelle 4.6 zeigt, daß der Fehler des Meßverfahrens bezüglich der Richtigkeit und der Genauigkeit im Mittel kleiner als 1 Prozent ist; d.h. trotz der recht hohen Extinktionsstreuung (s. Abschn. 3.4) ist eine Zweikomponentenanalyse in den registrierten Spektren möglich. Dabei ist zwischen statisch und dynamisch registrierten Spektren kein Unterschied erkennbar. Der Versuch, dies auch mit den entsprechenden Derivativspektren durchzuführen, schlug jedoch fehl, da die hier auftretenden Fehler zu groß waren.

c_o[µmol/l]	s_{rel} [%]	Δc [%]
68	0,52	0,9
136,4	0,7	1,1
75,7	0,54	0,26
75,7	1,25	-0,96
104,5	1,3	1,45

Tab. 4.6 Relativer Fehler und Sollwertabweichung der Summe der Indikatorkonzentrationen c_o

5. Messungen zur Kinetik des $N(SCF_3)_2$-Radikales

5.1. Das $N(SCF_3)_2$-Radikal

Die homolytische Spaltung einer Reihe von substituierten Ethanderivaten führt zu stabilen substituierten Methylradikalen, deren Stabilität darauf beruht, daß stark raumerfüllende Gruppen die dimere Verbindung destabilisieren und gleichzeitig das Radikal durch Resonanz stabilisiert wird. Mit dem Trifluoromethylthiyl - Substituenten konnten Haas und Schlosser (64) ein solches freies Radikal nachweisen, das bei Raumtemperatur mit seinem Dimeren in aprotischem Lösungsmittel im Gleichgewicht existiert.

Durch UV-Bestrahlung einer Lösung von Tris(trifluormethylthiyl)amin $N(SCF_3)_3$ konnten Haas und Schlosser Tetrakis(trifluormethylthiyl)hydrazin $(N(SCF_3)_2)_2$ - im folgenden abgekürzt als TTH - mit einer Ausbeute von 9 % darstellen, das ebenso mit seinem homolytischen Spaltprodukt, dem Bis(trifluormethylthiyl)aminyl-Radikal $N(SCF_3)_2$ - abgekürzt als BTA -, im Gleichgewicht steht (65). Es war nicht möglich, das Produkt über 40 % (bei -60 °C) zu konzentrieren, da es dann stürmisch in N_2 und CF_3SSCF_3 zerfällt.

Mit ESR-Messungen wurde die Radikal-Gleichgewichtskonzentration einer $2 \cdot 10^{-3}$ molaren Lösung zu $9 \cdot 10^{-6}$ molar bestimmt; die Gleichgewichtskonstante K beträgt daher

$$K\ (25\ ^{o}C) = \frac{[BTA]^2}{[TTH]} = (4 \pm 0{,}5) \cdot 10^{-8}\ \frac{mol}{l}$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante läßt sich die Dissoziationsenthalpie der homolytischen N-N-Bindungsspaltung mit 31,8 $\frac{kJ}{mol}$ (7,6 $\frac{kcal}{mol}$) bestimmen, ein Wert, der den hohen Grad der Destabilisierung gegenüber der N-N-Bindung des Hydrazins mit 251 $\frac{kJ}{mol}$ zeigt. Die Struktur des Radikales läßt sich als sp^2-hybridisiertes, nahezu planares π-Radikal beschreiben.

5.2. Abfangmethoden in der Kinetik der Radikale

Zur Untersuchung von Reaktionen, an denen Radikale beteiligt sind, insbesondere bei Kettenstartreaktionen, werden häufig Abfangmethoden benutzt. Es wird davon ausgegangen, daß sich entstehende Radikale schnell und vollständig, d.h. mit einer Aktivierungsenthalpie nahe Null, mit einem Radikalfänger umsetzen und so dem Reaktionssystem entzogen werden. Als Radikalfänger fungieren stabile freie Radikale wie DPPH[1)], Galvinoxyl (66), DBPA[2)] (Koelsches Radikal) oder Moleküle, die als Diradikale reagieren, wie J_2, H_2S oder O_2. Durch die Verfolgung des Radikalfängers oder der Reaktionsprodukte sind Aus-

---

1) DPPH : 1,1-Diphenyl-2-picryl-hydrazyl

2) DBPA : 1,3-Bis(diphenylen)-2-phenyl-allyl

sagen über die Effizienz der Radikalbildung, die Geschwindigkeit und die Art der Radikalreaktionen möglich. Empfehlungen für die Wahl des Radikalfängers in der Literatur differieren außerordentlich; Effekte wie der 'Käfig-Effekt', der 'induzierte Zerfall' oder nichtradikalische Reaktionen werden postuliert, wenn der einfache radikalische Mechanismus nicht zutrifft. Da diese Effekte noch nicht vollständig geklärt sind, kann erst die Konsistenz der Messungen mit zwei verschiedenen Radikalfängern die Aussage sichern.
In der vorliegenden Untersuchung wurden die Radikalfänger - im folgenden abgekürzt als FG - Galvinoxyl und DBPA benutzt, da nur diese von den zur Verfügung stehenden eine ausreichende Abfanggeschwindigkeit aufwiesen. Die Spektren der beiden Fänger weisen die für große, planare π-Systeme typische schmale Bande mit einem hohen Extinktionskoeffizienten auf. Damit sind spektroskopische Messungen in einem weiten Konzentrationsbereich möglich.

5.3. Handhabung der Reagenzien

Das Bestrahlungsprodukt TTH liegt in 0,2-0,4 molarer Lösung (Konzentrationsbestimmung durch ^{19}F-NMR) in CCl_4 vor, die bei -30 °C aufbewahrt wird [1]; geschieht

---

1) Herrn Dr. K. Schlosser danke ich für die Überlassung der Substanzen.

die Entnahme auch bei dieser Temperatur, so ist die Lösung weitgehend frei vom Ausgangsstoff und dem Nebenprodukt $(SCF_3)_2$, da diese als Bodenkörper vorliegen. Die Herstellung von Einsatzlösungen des TTH und der Radikalfänger geschieht mit sauerstoffreiem CCl_4 in einem durch ein Septum verschließbaren Meßkolben; beim Einfüllvorgang mitgerissener Sauerstoff wird durch ca. 15-minütiges Einleiten von N_2 entfernt. Das Ein- und Ableiten geschieht durch zwei Kanülen. Da die Lösungen für die Stopped-Flow-Messungen nur geringe Mengen gelösten Gases enthalten dürfen, werden sie in einem Ultraschallbad ca. 10 Minuten entgast; dabei wird gleichzeitig eine Vortemperierung durchgeführt.
Die Überführung der Lösungen in die Stopped-Flow-Plattform geschieht mit Kolbenspritzen, die auf die Gasableitkanüle gesteckt werden; nach Absenken der Kanüle unter die Flüssigkeitsoberfläche drückt der Gasdruck die Lösung in die Spritze. Beim Umsetzen der Spritze auf den entsprechenden Ansatz der Plattform darf keine Luftblase entstehen. In den Vorratsspritzen verbleiben die Lösungen ca. 15 Minuten zur Temperierung auf 25 °C. Da der im Kunststoff-Ventilblock ruhende Teil der Lösung wegen dessen schlechter Wärmeleitfähigkeit nicht ausreichend temperiert sein kann, wurde nach einem Vorschlag von Mieling (67) der Stoppblock in die Maximalstellung verschoben, um sicherzustellen, daß die zur Reaktion kommende Lösung immer vollständig aus den Vorratsspritzen stammt.

5.4. Kinetische Ansätze zur Lösung des Reaktionssystems

Zur Bestimmung des Reaktionsverhaltens des BTA-Radikals wurde ein einfaches, radikalisches Reaktionssystem postuliert:

$$(N(SCF_3)_2)_2 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \cdot N(SCF_3)_2 + \cdot N(SCF_3)_2$$

$$\cdot N(SCF_3)_2 \xrightarrow{k_2 \; +FG} FG-N(SCF_3)_2$$

Folgende Reaktionsgeschwindigkeiten sind zu berücksichtigen:

Radikalbildung: $$\left(\frac{d[BTA]}{dt}\right)_{diss} = 2\, k_1\, [TTH] \qquad (5.1)$$

Radikaldimerisierung: $$-\left(\frac{d[BTA]}{dt}\right)_{dim} = 2\, k_{-1}\, [BTA]^2 \qquad (5.2)$$

Abfangreaktion: $$-\left(\frac{d[BTA]}{dt}\right)_{abf} = k_2\, [BTA]\, [FG] \qquad (5.3)$$

Die Berücksichtigung der Gleichgewichtsrückreaktion ist notwendig, da ihre Geschwindigkeit in einer der Abfangreaktion vergleichbaren Größe liegt. Für den Radikalabfang ist eine Rückreaktion nicht miteinzubeziehen, da davon ausgegangen werden kann, daß sich die Reaktionsprodukte durch Umlagerung stabilisieren.
Das Reaktionssystem ist wie die meisten verbundenen Reaktionen höherer Ordnung nur mit relativ hohem mathematischem Aufwand lösbar (68).

Bei Benutzung der Bodenstein-Näherung des quasi-stationären Zustands für das Radikal ergibt sich:

$$\left(\frac{d\,[BTA]}{dt}\right)_{gesamt} = 2k_1\,[TTH] - [BTA]\,(2k_{-1}\,[BTA] + k_2\,[FG]) = 0 \qquad (5.4)$$

Ausgehend von diesem Ansatz lassen sich drei Näherungslösungen des Reaktionssystem durch Einführung weiterer Vereinfachungen unterscheiden.

Ansatz 1

Ist die Geschwindigkeit der Rückreaktion größer als die der Abfangreaktion, d.h.

$$k_2\,[FG] \ll 2k_{-1}\,[BTA] \qquad (5.5)$$

so steht das Radikal mit seinem Dimeren im Gleichgewicht. Dies ist der Fall, wenn [TTH] ausreichend groß gegen [FG] ist; damit kann [TTH] als quasi-konstant betrachtet werden. Aus der verkürzten Form von Gleichung 5.4 ergibt sich

$$[BTA] = \sqrt{K\,[TTH]_o} \qquad (5.6)$$

so daß für die Abfangreaktion (5.3) gilt:

$$\left(\frac{d\,[BTA]}{dt}\right)_{abf} = \frac{d\,[FG]}{dt} = -k_2\sqrt{K\,[TTH]_o}\;[FG] \qquad (5.7)$$

Die Lösung dieser homogenen Differentialgleichung für

[FG] führt zu einem Reaktionsverlauf pseudo-erster Ordnung in Bezug auf den Radikalfänger, der die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Abfangreaktion zu bestimmen erlaubt:

$$[FG] = [FG]_o \, e^{-k_2' t} \quad \text{mit} \quad k_2' = k_2 \sqrt{K [TTH]_o} \tag{5.8}$$

Ansatz 2

Ist die Geschwindigkeit der Rückreaktion kleiner als die der Abfangreaktion, d.h.

$$2k_{-1} [BTA] \ll k_2 [FG] \tag{5.9}$$

so folgt aus Gleichung 5.4

$$[BTA] = \frac{2k_1 [TTH]}{k_2 [FG]} \tag{5.10}$$

Damit ergibt sich für die spektroskopisch verfolgbare Konzentration des Radikalfängers

$$\frac{d [FG]}{dt} = -2k_1 [TTH] \tag{5.11}$$

Unter der zusätzlichen Annahme , daß der Überschuß von TTH ausreicht, um [TTH] als konstant anzunehmen, vereinfacht sich der Zeitverlauf auf ein Zeitgesetz nullter Ordnung in Bezug auf den Radikalfänger, das die Geschwindigkeitskonstante k_1 der TTH-Dimerisierung enthält.

$$[FG] = [FG]_o - k_1' t \quad \text{mit} \quad k_1' = 2k_1[TTH]_o \qquad (5.12)$$

In der Untersuchung von Kettenstartreaktionen wird dieser kinetische Ansatz oft verwendet (66).

Ansatz 3

Wird in Ansatz 2 die Annahme eines Überschusses von TTH aufgegeben, so läßt sich [TTH] in Gleichung 5.11 mithilfe der Massenbilanz 5.13 ersetzen, wenn die Konzentration des Radikals als vernachlässigbar klein betrachtet werden kann.

$$[TTH]_o - [TTH] = \frac{1}{2}[FG]_o - \frac{1}{2}[FG] \qquad (5.13)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Radikalfängers ergibt sich dann zu

$$\frac{d[FG]}{dt} = A_o - k_1[FG] \quad \text{mit} \quad A_o = k_1([FG]_o - 2[TTH]_o) \qquad (5.14)$$

Diese einfache Differentialgleichung hat die Lösung

$$[FG] = 2[TTH]_o e^{-k_1 t} + A_o \qquad (5.15)$$

Unter den Bedingungen dieses Ansatzes ergibt sich also ein Reaktionsverlauf erster Ordnung, dessen Geschwindigkeitskonstante mit der der TTH -Spaltungsreaktion identisch ist, so daß bei der Auswertung keine zusätzlichen Größen zu ihrer Bestimmung notwendig sind.

Auch im Verlauf der Reaktion muß für die Gültigkeit dieses Ansatzes die Annahme 5.9 erfüllt sein. Ist das Verhältnis der Anfangskonzentrationen

$$p = \frac{[TTH]_o}{[FG]_o}$$

unterstöchiometrisch, so ist zu erwarten, daß die Reaktionskurve den angegebenen Reaktionsverlauf (5.15) verläßt, da sich p im Laufe der Reaktion zuungunsten von [FG] verschiebt. Liegt der Radikalfänger dagegen in überstöchiometrischer Konzentration vor, so verschiebt sich das Verhältnis zuungunsten von [TTH]. Drückt man das Verhältnis q der Geschwindigkeiten der Abfang- und der Rückreaktion als Funktion des Umsatzbruchteiles f(t) mit

$$[TTH](t) = (1-f(t))\cdot[TTH]_o$$

aus, so erhält man unter Normierung durch den jeweiligen Anfangswert

$$q_n(t) = \frac{\left(\frac{1}{p} - 2f(t)\right)^2}{(1-f(t))} \qquad (5.21)$$

Abbildung 5.1 zeigt die Veränderung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten q_n mit dem Umsatz f für verschiedene Konzentrationsverhältnisse p; es wird deutlich, daß mit p nur wenig kleiner als 0,5 das Geschwindigkeitsverhältnis q so stark absinken kann, daß ggf. die Annahme 5.9 im Verlauf der Reaktion ungültig wird. Erst mit $p \geq 0{,}25$, d.h. bei einem vierfachen Überschuß

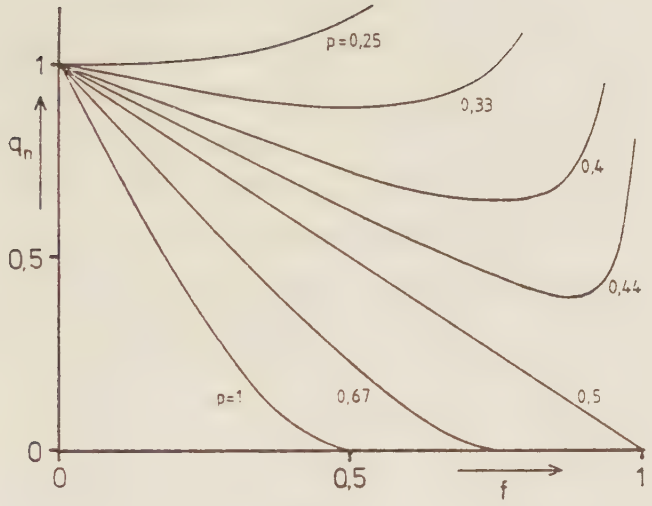


Abb. 5.1 Abhängigkeit des Geschwindigkeitsverhältnis q_n vom Umsatz f

des Radikalfängers gegenüber dem Substrat, steigt q im Verlauf der Reaktion monoton an, so daß das durch die Anfangskonzentrationen gegebene Geschwindigkeitsverhältnis wächst.

Anwendungsbereiche der Ansätze

Zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 gilt es, die Reaktion unter den angegebenen Konzentrationsbedingungen durchzuführen. Dabei ist die Gültigkeit der Annahmen 5.5, bzw. 5.9 gegeben durch die Ge-

schwindigkeit der Abfangreaktion, das Verhältnis der Ausgangskonzentrationen und durch die Absolutkonzentrationen der Reaktanden, da [FG] gegenüber [TTH] quadratisch in (5.5), bzw. (5.9) eingeht. So läßt sich bei gleichem Konzentrationsverhältnis im Falle von (5.5) durch Erniedrigung, im Falle von (5.9) durch Erhöhung der Absolutkonzentrationen der Gültigkeitsbereich ausdehnen. Unter Benutzung der in Abschnitt 5.6 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gibt Abbildung 5.2 einen Überblick über die Anwendbarkeit der Ansätze für FG = Galvinoxyl.

Folgende Vorgaben wurden benutzt:

- Die Annahmen 5.5, bzw. 5.9 seien dann erfüllt, wenn das Verhältnis Reaktionsgeschwindigkeiten mindestens 1:20 beträgt.
- Eine Konzentration wird dann als konstant betrachtet, wenn ihr (Äquivalent-) Überschuß mindestens 20:1 beträgt.

Für Ansatz 1 ergibt sich mit diesen Vorgaben aus den Gleichungen 5.5 und 5.6

$$[\text{Galv}] \leq \sqrt{8{,}9 \cdot 10^{-8}[\text{TTH}]} \qquad (5.17)$$

In Abbildung 5.2 ist Gleichung 5.17 durch die Grenzlinie 1 dargestellt; alle Punkte, die oberhalb dieser Linie und gleichzeitig oberhalb der 10:1 Linie liegen, können also zur Auswertung nach Ansatz 1 herangezogen werden.

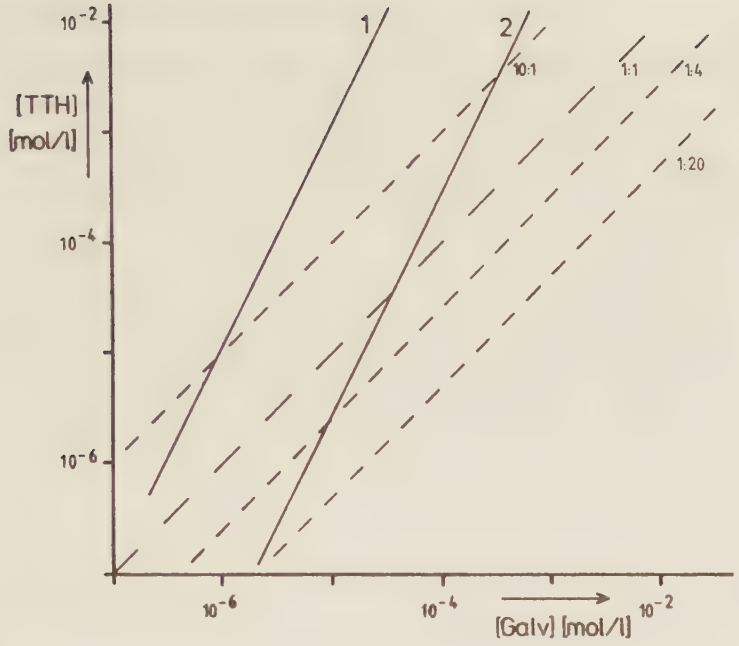


Abb. 5.2 Anwendungsbereiche der verwendeten Näherungslösungen des Reaktionssystems (FG = Galvinoxyl)

Für Ansatz 2 und 3 führen (5.9) und (5.10) zu

$$[\text{Galv}] \geq \sqrt{3{,}4 \cdot 10^{-5}\ [\text{TTH}]} \qquad (5.18)$$

Diese Grenzlinie 2 begrenzt zusammen mit der 1:10-Linie den engen Bereich, der nach Ansatz 2 auszuwerten ist. Nach Ansatz 3 lassen sich alle Kombinationen von Ausgangskonzentrationen auswerten, die unterhalb der

Linie 2, unterhalb zumindest der 1:1-Linie und oberhalb der 1:20-Linie liegen. Bei einem höheren Überschuß des Radikalfängers wäre die Extinktionsänderung zu klein. Nach der Methode der Anfangssteigung lassen sich alle Kombinationen von Ausgangskonzentrationen unterhalb der Linie 2 benutzen.
Die gleichen Überlegungen gelten für den Radikalfänger DBPA, jedoch sind die Grenzlinien zu höheren Fängerkonzentrationen verschoben, so daß Messungen nach Ansatz 2 nur bei zu hohen Konzentrationen durchzuführen wären.

5.5. Messungen mit dem Rapidspektrometer

Die Messungen nach den beschriebenen Ansätzen zur Bestätigung des Reaktionsschemas und zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgen durch spektroskopische Verfolgung des Abbaus des Radikalfängers. Die Messungen mit dem Rapidspektrometer ermöglichen hier einen Überblick über Reaktionsdauer, brauchbare Wellenlängen und störende Fremdabsorption. Abbildung 5.3 zeigt Beispiele solcher Messungen mit den beiden verwendeten Radikalfängern DBPA und Galvinoxyl; als Referenz dient die TTH-Reaktionslösung, die Scanzeit beträgt 1 ms. Die Gleichheit der Spektren innerhalb eines Reaktionsverlaufes und das Verschwinden der Absorption zum Ende der Reaktion zeigen, daß der Abbau vollständig geschieht und keine Fremdabsorption durch ein Reaktions- oder Zwischenprodukt auftritt.

Eine Eigenwertanalyse (69,70,71), d.h. die Berechnung der Eigenwerte für die mit ihrer Transponierten multiplizierten Datenmatrix (Kovarianzmatrix), kann diese Feststellung unterstützen. Die Eigenwerte geben den Anteil der zugehörigen Eigenvektoren an der Gesamtvarianz der Meßwerte an. Ein in allen Zeilen - bei gleicher Reaktionszeit - enthaltenes Spektrum führt daher zu einem hohen Eigenwert, statistisches Rauschen in der Meßwertmatrix hingegen zu Eigenvektoren mit geringen Eigenwerten. Die vier größten der für die beiden dargestellten Systeme berechneten Eigenwerte sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

System	Eigenwerte			
	1	2	3	4
1	531,3	0,017	0,006	0,004
2	804,1	0,603	0,117	0,064

Tab. 5.1 Eigenwerte der in Abb. 5.4 dargestellten Systeme mit 220 Punkten in der Wellenlängenachse
System 1: DBPA, System 2: Galvinoxyl

Die Elemente der ausgewerteten Meßwertmatrizen sind die jeweiligen Extinktionswerte; die Normierung der Eigenwerte geschieht durch die Normierung der Eigenvektoren auf die Summe 1.
Das Auftreten eines einzelnen, hohen Eigenwertes weist eindeutig daraufhin, daß nur eine spektroskopisch erfaßte, zeitveränderliche Komponente vorliegt. Daraus folgt: Im vorliegenden Fall sind die Voraussetzungen für die Auswerung bei einer Wellenlänge gegeben. Da so auch eine bessere Auflösung der Zeitachse möglich ist, die insbesondere für Messungen nach Ansatz 2 notwendig ist, werden die weiteren Messungen nur mit fester Wellenlänge durchgeführt, die dem jeweiligen Konzentrationsbereich angepaßt ist.

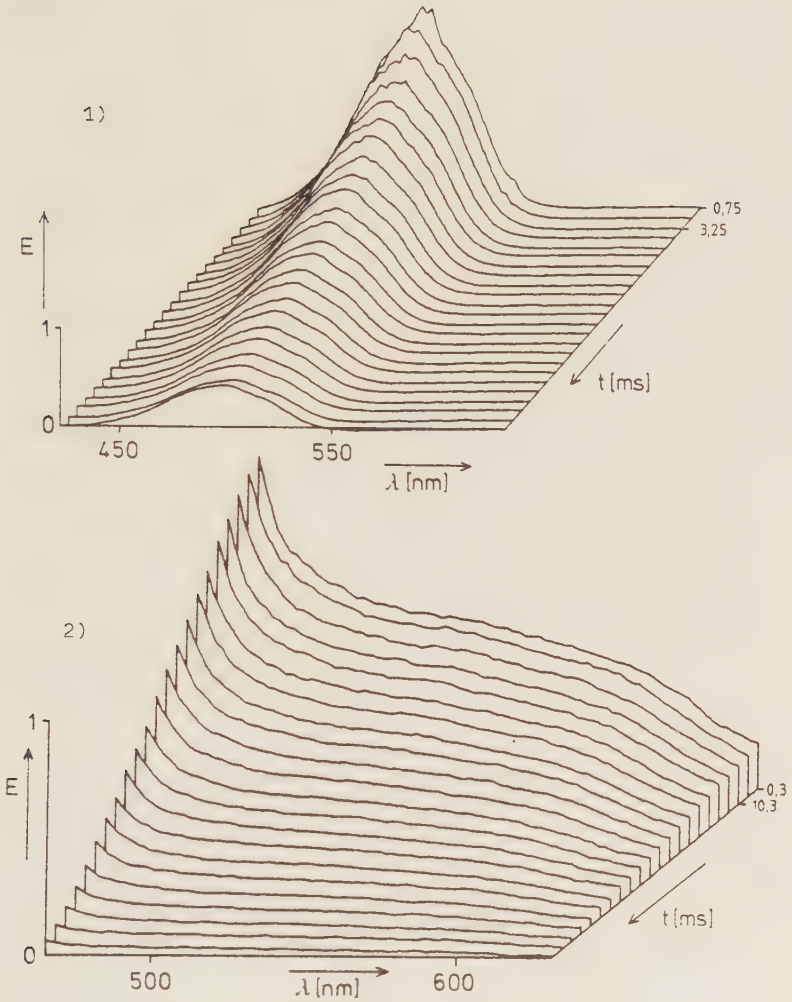


Abb. 5.3 Registrierung der BTA-Abfangreaktion mit den beiden verwendeten Radikalfängern:

Anfangskonzentrationen:

1) [TTH] = 0,44 mmol/l, [DBPA] = 2 µmol/l

2) [TTH] = 5 mmol/l, [Galv] = 0,44 mmol/l

5.6. Auswertung

Die Analyse von Reaktionsverläufen erster Ordnung geschieht mit einem Rechenprogramm, das eine iterative, nichtlineare Regressionsrechnung nach dem Gauß-Newton-Verfahren für die Funktion

$$E = E_o e^{-kt} + E_\infty \qquad (5.19)$$

durchführt; dabei werden die Parameter E_o, E_∞ und k durch Minimalisierung der Abweichungsquadrate angepaßt (72,73). Da alle Punkte mit gleicher Gewichtung eingehen, ist dieses Verfahren im Normalfall besser geeignet als Regressionsverfahren mit Variablentransformation.
Als Iterations-Startwerte für E_o und E_∞ dienen der erste, bzw. der letzte Wert der Meßreihe; ein Schätzwert für die Geschwindigkeitskonstante wird zusammen mit den anderen Parametern der Rechnung über Konsole eingegeben. Die Iteration wird abgebrochen, wenn der Absolutbetrag des Inkrements der Geschwindigkeitskonstante dreimal nacheinander kleiner $0{,}005 \cdot k_i$ bleibt.
Die Standardabweichungen der bestimmten Parameter ergibt sich aus

$$s_{ai} = \sqrt{s_R^2 \cdot X_{ii}} \qquad (5.20)$$

s_R: Reststreuung

X_{ii}: i-tes Diagonalelement der Inversen der Matrix der partiellen Ableitungen.

Rechnungen mit einem verrauschten Modell-Reaktionsverlauf erster Ordnung im Bereich ganzer Zahlen von 1 bis 1000 erwiesen, daß der Fehler der ermittelten Geschwindigkeitskonstante stark ansteigt, wenn

- ein Segment, das kleiner als die Halbwertsbreite ist, benutzt wird,
- weniger als ca. 50 Meßpunkte zur Auswertung genutzt werden,
- die Zahlenwerte unter ca. 300 sinken.

Im realen Falle beruht der Fehler der Konstante nicht nur auf statistischen Schwankungen der Extinktionswerte, sondern auch auf Modellschwäche, Abstimmung des A/D-Wandlers, mechanischen Schwingungen des Gerätes und Restbewegungen der Flüssigkeit. Das Auftreten solcher nicht-zufälligen Abweichungen vom exponentiellen Verlauf zeigt sich darin, daß der Variationskoeffizient der Konstanten k zwischen Wiederholmessungen V_{zw} größer ist als der Mittelwert $\bar{V}_{anp}$ der einzelnen Auswertungen. Dies hat auch zur Folge, daß durch Akkumulation der Meßkurven der Variationskoeffizient V_{akk} der Konstante nicht um den Wert $\sqrt{n}$ verbessert wird. Tabelle 5.2 zeigt

Messung	$\bar{V}_{anp}$ [%]	V_{zw} [%]	V_{akk} [%]
1	1,145	3,23	0,89
2	2,09	5,4	1,88
3	0,54	1,23	0,5

Tab. 5.2 Variationskoeffizienten der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k

entsprechende Werte für die Auswertung mit jeweils fünf Wiederholmessungen nach Ansatz 1.

Die Bestätigung eines Reaktionsverlaufes erster Ordnung und die Festlegung seines Gültigkeitsbereiches geschieht durch Prüfung, inwieweit die Linearisierung der Meßkurve zutrifft. Ist E_∞ bekannt, so kann mit

$$z(t) = \ln(E - E_\infty) = -kt + \ln E_o \qquad (5.21a)$$

linearisiert werden; ist E_∞ nicht bekannt, so muß vor der Logarithmierung differenziert werden:

$$z(t) = \ln \frac{-dE}{dt} = -kt + \ln E_o k \qquad (5.21b)$$

Abbildung 5.4 stellt eine Meßkurve E(t) und ihre linearisierte Form z(t) dar; die Ableitung wurde dabei durch den Differenzenquotient über jeweils neun Punkte der Meßreihe ersetzt.

Die Bestimmung eines linearen Bereiches innerhalb einer Meßkurve geschieht so: Von einem als linear definierten Segment ausgehend wird der Punkt als Endpunkt des linearen Bereiches bestimmt, an dem die Meßkurve eine Parallele im Abstand $2s_R$ zur Regressionsgeraden des festgelegten Segmentes schneidet. In dem so bestimmten Bereich erfolgt dann die Neuberechnung der Regressionsparameter.

Es wurde versucht, die Linearität eines Segmentes mehrfach gemessener Reaktionsverläufe durch F-Test statistisch zu belegen; dabei wird die Reststreuung der je-

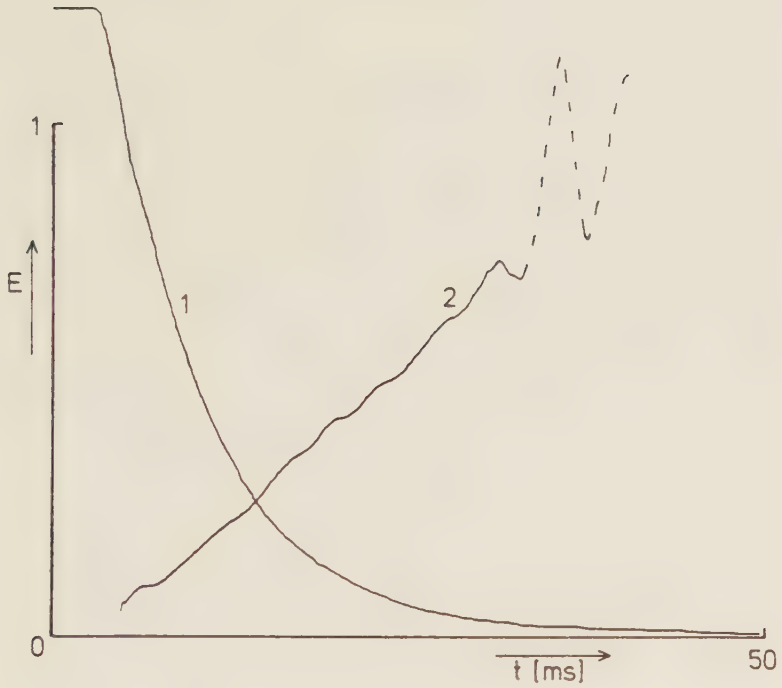


Abb. 5.4 1) gemessener Extinktionsverlauf E(t) bei 430 nm, Anfangskonzentrationen (Ansatz 1): [TTH] = 0,47 mmol/l [Galv] = 6 µmol/l
2) durch Logarithmierung nach Gleichung 5.21b linearisierter Verlauf z(t)

weiligen Mittelwerte der Meßpunkte zu der berechneten Geraden verglichen mit der Reststreuung der Meßwerte zu den Mittelwerten. Aufgrund der nicht-zufälligen

Abweichungen zwischen den Wiederhol-Registrierungen waren die Ergebnisse jedoch offensichtlich nicht zutreffend.

Mithilfe der linearisierten Form des Extinktionsverlaufes ist über die Ermittlung der Geradensteigung eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten auch für solche Fälle möglich, in denen die iterative Anpassung versagt, d.h. wenn Divergenz auftritt oder Nebenminima gefunden werden. Der durch die Benutzung des Differenzenquotienten anstelle der wahren Ableitung eingeführte Fehler hängt nur ab vom Zeitintervall und der Halbwertszeit der Meßkurve. Für $\frac{\Delta t}{t_{1/2}} = 0{,}1$ beträgt dieser Fehler der Geschwindigkeitskonstanten nur 0,67 % .

Der lineare Teil des Extinktionsverlaufes nach Ansatz 2 und sein Gültigkeitsbereich werden wie oben beschrieben mit einer linearen Regressionsrechnung ausgewertet.

5.6.1. Auswertung nach Ansatz 1

Ansatz 1 postuliert einen abfallenden Konzentrationsverlauf des Radikalfängers nach pseudo-erster Ordnung. Dieser Verlauf wurde bei hohem Überschuß von TTH beobachtet; eine typische Messung wurde bereits in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_2 erfolgte unter Veränderung des Überschusses an TTH und der Absolutkonzentrationen; Tabelle 5.3 zeigt Ergebnisse der Messungen. Es erweist sich, daß bei Anwendung von Gleichung 5.8 eine von [TTH] unabhängige Konstante k_2 bestimmt werden kann.

Anfangskonzentrationen		Meßgröße		Geschwindigkeitskonstante
[TTH] [mmol/l]	[Galv] [µmol/l]	k_2' [s^{-1}]	s_{rel} [%]	k_2 [10^7 l mol^{-1} s^{-1}]
0,55	6	69,4	0,4	1,88
1,1	6	92,4	0,3	1,76
1,9	6	143,8	0,5	2,06
5,0	6	220,3	0,5	1,94

Tab. 5.3 Auswertung von Messungen nach Ansatz 1 am System TTH/Galvinoxyl

Als Mittelwert aller Messungen ergibt sich für die Konstante der Abfangreaktion mit Galvinoxyl als Radikalfänger :

$$k_2 = (1{,}9 \pm 0{,}1) \cdot 10^7 \quad 1\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

(statistische Sicherheit: 95 %)

Der statistische Fehler des Meßwertes beruht neben dem Fehler der Anpassung s_{rel} auf dem Fehler von [TTH] und Unzulänglichkeiten in der Handhabung der Lösungen, insbesondere durch unvollständige Entfernung des Sauerstoffes. Zur Angabe des Vertrauensbereiches des Meßwertes ist auch die Kenntnis der Fehler von K und der Konzentration der TTH-Stammlösung notwendig; der Fehler dieser ESR-, bzw. ^{19}F-NMR-Messungen wurden mit 10 % abgeschätzt (76).

Entsprechende Messungen wurden für den Radikalfänger DBPA durchgeführt (s. Tabelle 5.4); die geringere Reak-

Anfangskonzentrationen		Meßgröße		Geschwindigkeitskonstante
[TTH] [mmol/l]	[DBPA] [µmol/l]	k_2' [s^{-1}]	s_{rel} [%]	k_2 [10^6 l mol^{-1} s^{-1}]
1,2	23	6,0	0,4	1,57
5,8	23	12,1	0,2	1,41
10	100	17,0	0,3	1,52
20	100	23,1	0,5	1,47

Tab. 5.4 Auswertung von Messungen nach Ansatz 1 am System TTH/DBPA

tivität dieses Fängers wird durch die geringere Ge-

schwindigkeit der Abfangreaktion bestätigt:

$$k_2 = (1{,}5 \pm 0{,}15) \cdot 10^6 \quad l\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

5.6.2. Auswertung nach Ansatz 2

Ein Reaktionsverlauf nach Ansatz 2 wurde entsprechend Abbildung 5.5 nur bei hohen Konzentrationen von TTH ($[TTH] > 10^{-3}$ mol/l), bei geringem Überschuß des Substrats und nur für den Radikalfänger Galvinoxyl beobachtet. Messungen mit Variation der Absolutkonzentrationen (s. Tabelle 5.5) geschahen mit einem 10 : 1 - Überschuß von TTH (unter Berücksichtigung der Stöchiometrie ist dies ein 20-facher Überschuß);

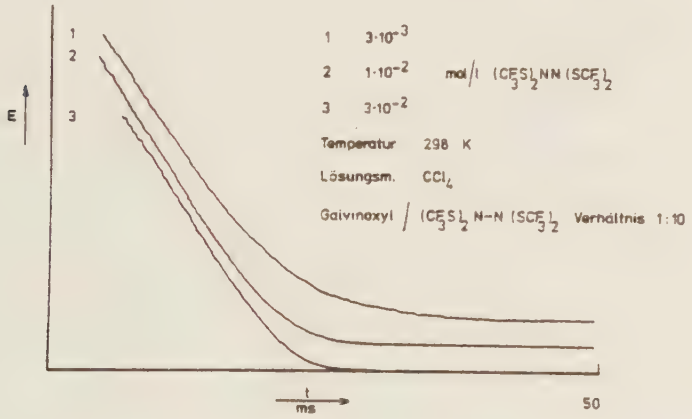


Abb. 5.5 Meßkurven nach Ansatz 2 am System TTH/Galvinoxyl (Messung bei verschiedenen Wellenlängen, Nullpunkt verschoben)

im Rahmen der Meßgenauigkeit kann [TTH] bei diesem Konzentrationsverhältnis als konstant betrachtet werden.

Anfangskonzentrationen		Meßgröße		Geschwindigkeitskonstante
[TTH]	[Galv]	$\frac{d[Galv]}{dt} 10^3$	s_{rel}	k_1
[mmol/l]	[mmol/l]	[mol l^{-1} s^{-1}]	[%]	[s^{-1}]
1,5	0,17	5,85	2,4	1,95
5,0	0,5	20,1	1,8	2,0
15,0	1,4	53,7	1,4	1,8

Tab. 5.5 Auswertung von Messungen nach Ansatz 2 am System TTH/Galvinoxyl

Als Mittelwert aller Messungen läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation zu

$$k_1 = 1,9 \pm 0,1 \quad s^{-1}$$

angeben.

Im Gegensatz zu den Auswertungen nach Ansatz 1 geht hier der Extinktionskoeffizient des Radikalfängers in die Rechnung ein. Die Richtigkeit der Übertragung des auf einem anderen Gerät gemessenen Koeffizienten läßt sich durch eine Variante der Auswertung feststellen: Die zur Berechnung von k_1 notwendige Meßgröße $\frac{d[FG]}{dt}$ läßt sich auch als

$$\frac{d[FG]}{dt} = \frac{[FG]_0}{t_e} \qquad (5.22)$$

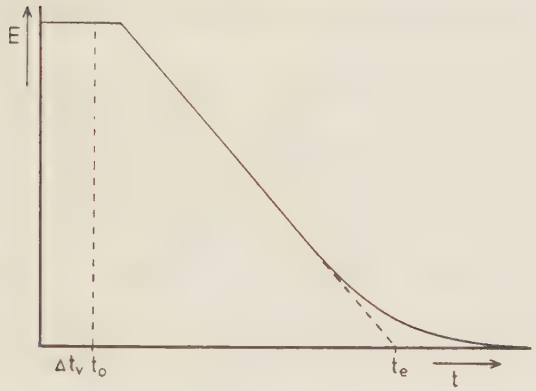


Abb. 5.6 Darstellung der Reaktionszeit t_e an einem modellmäßigen Reaktionsverlauf nach Ansatz 2 (s.a. Abb. 3.13)

bestimmen, wobei t_e den Zeitpunkt darstellt, an dem [FG] unter Extrapolation des linearen Teils der Meßkurve zu Null wird (s. Abbildung 5.6). Dieses Verfahren benutzt die gleiche, durch Regressionsrechnung ermittelte Steigung der Meßkurve, jedoch werden statt des Extinktionskoeffizienten die Anfangskonzentration $[FG]_o$ und die Vorlaufzeit t_v der Stopped-Flow-Messung benutzt. Das Ergebnis dieser Auswertung ist:

$$k_1 = 2{,}05 \pm 0{,}2 \quad s^{-1}$$

5.6.3. Auswertung nach Ansatz 3

Die Messungen nach Ansatz 3 wurden durchgeführt, um k_1 auch mit dem Radikalfänger DBPA zu bestimmen, dessen Abfanggeschwindigkeit für eine Auswertung nach Ansatz 2 zu gering ist. Gleichzeitig bietet Ansatz 3 den Vorteil, daß keine zusätzlichen Parameter zur Berechnung der Konstanten notwendig sind, solange das Verhältnis der Anfangskonzentrationen nach Ansatz 3 eingehalten wird.

Nach den Überlegungen in Abschnitt 5.4 muß die Konzentration von DBPA bei einem 1:2-Ansatz $[DBPA] > 10^{-4}$ mol/l betragen. Tabelle 5.6 zeigt Ergebnisse der exponentiellen Auswertung von Messungen mit dem Koelschen Radikal in einem Konzentrationsbereich, der dem der Messungen nach Ansatz 2 entspricht; zum Vergleich sind auch die über die Anfangssteigung ermittelten Werte angegeben.

Anfangskonzentrationen		Geschwindigkeitskonstanten	
[TTH] [mmol/l]	[DBPA] [mmol/l]	k_1(exp) [s^{-1}]	k_1(Anf) [s^{-1}]
0,44	1,05	2,01	1,88
0,6	1,15	1,82	1,93
0,6	2,5	1,79	1,61
2,9	5,5	1,93	1,69

Tab. 5.6 Auswertung von Messungen nach Ansatz 3 am System TTH/DBPA

Als Mittelwert aller Messungen nach Ansatz 3 ergibt sich:

$$k_1 = 1{,}95 \pm 0{,}2 \quad s^{-1}$$

In den Messungen mit nur wenig unterstöchiometrischem Konzentrationsverhältnis steigt die abschnittweise berechnete Konstante k_1 zum Ende der Reaktion an, da dann die Reaktion nicht mehr nach Ansatz 3 verläuft. Dieser Effekt tritt jedoch auch bei den überstöchiometrischen Konzentrationsverhältnissen auf (s.u.), so daß nur jeweils ein Teil der Reaktionskurven ausgewertet werden kann.

Durch Variation der Entgasungsdauer konnte gezeigt werden, daß der in der Lösung enthaltene Restsauerstoff die Genauigkeit des Ergebnisses entscheidend bestimmt, so daß die Ergebnisse nach Ansatz 3 nicht die erwartete geringe Streuung aufweisen.

Vergleichbare Messungen wurden auch mit dem Radikalfänger Galvinoxyl durchgeführt; hier ergab sich jedoch eine deutliche Abweichung vom erwarteten Reaktionsverhalten: Der Verbrauch an Fängersubstanz ist höher als nach dem TTH-Einsatz zu erwarten ist; zum Ende der Reaktion steigt die formal berechnete Konstante k_1 stark an. Dies korrespondiert mit dem für das Koelsche Radikal beobachteten Effekt, der sich dadurch erklären läßt, daß bei hohem Überschuß an Fängerradikal zum Ende der Reaktion nicht berücksichtigte Nebenreaktionen wie Kettenreaktion oder Reaktionen mit Nebenbestandteilen der Lösung hervortreten.

Bei Verwendung kleinerer Anfangskonzentrationen als die in Tabelle 5.6 angegebenen werden für die Dissoziation geringere Geschwindigkeiten mit beider Radikalfänger bestimmt. Tabelle 5.7 zeigt die Veränderung von k_1 mit der Anfangskonzentration von TTH.

Anfangskonzentrationen		Geschwindigkeitskonstante
[TTH]	[DBPA]	k_1
[mmol/l]	[mmol/l]	$[s^{-1}]$
0,012	0,062	0,68
0,046	0,26	0,71
0,12	0,6	1,01
0,1	0,4	1,13

Tab. 5.7 Auswertung von Messungen nach Ansatz 3 am System TTH/DBPA

Die unter Variation des Inertgases in diesem Konzentrationsbereich durchgeführten Messungen weisen nach, daß k_1 nicht vom Konzentrationsverhältnis abhängt. Der beschriebene Effekt wurde nicht näher untersucht; eine Deutungsmöglichkeit bietet das in der Radikalkinetik verwendete Modell des Käfig-Effektes (75). Es wurde jedoch deutlich, daß die Angabe der Geschwindigkeit der homolytischen Spaltung nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich erfolgen kann.

5.6.4. Bestimmung der Aktivierungsenergie

Für eine einfache, chemische Reaktion ist die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten im Normalfall durch die Arrhenius-Gleichung bestimmt.

$$k = k_o \cdot e^{-E_A/RT} \qquad (5.23)$$

R: Gaskonstante
k_o: Frequenzfaktor
E_A: Arrheniussche Aktivierungsenergie

In diesem Fall läßt sich die Aktivierungsenergie bei einer Auftragung von ln k gegen $^1/_T$ aus der Steigung ermitteln. Tabelle 5.8 zeigt die Ergebnisse der entsprechenden Messungen für die nach Ansatz 2 im Temperaturbereich von 20 - 35 °C ermittelten Konstanten k_1. Der Temperaturbereich ist für die angegebenen Meßbedingungen nach oben dadurch beschränkt, daß sich der lineare Teil der Meßkurve verkürzt und eine Auswertung nach Ansatz 2 unmöglich wird. Aus der in Abbildung 5.7 dargestellten Auftragung ergibt sich:

$$E_A = 78 \pm 5{,}5 \quad \frac{kJ}{mol}$$

Die Plausibilität dieser Messung läßt sich an der für k_o zu erwartenden Größenordnung von $10^{13} - 10^{14}$ (74) für eine monomolekulare Reaktion beurteilen. Im vorliegenden Fall wurde berechnet:

$$k_o = 1{,}6 \cdot 10^{14} \quad s^{-1}$$

Meßtemperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante k_1 [s^{-1}]
20,5	1,08
26	2,0
28,1	2,55
30,5	3,1
35,1	5,12

Tab. 5.8 Meßergebnisse der k_1-Bestimmung bei verschiedenen Temperaturen am System TTH/Galvinoxyl

Anfangskonzentrationen: [TTH] = 5,5 mmol/l
[Galv] = 0,5 mmol/l

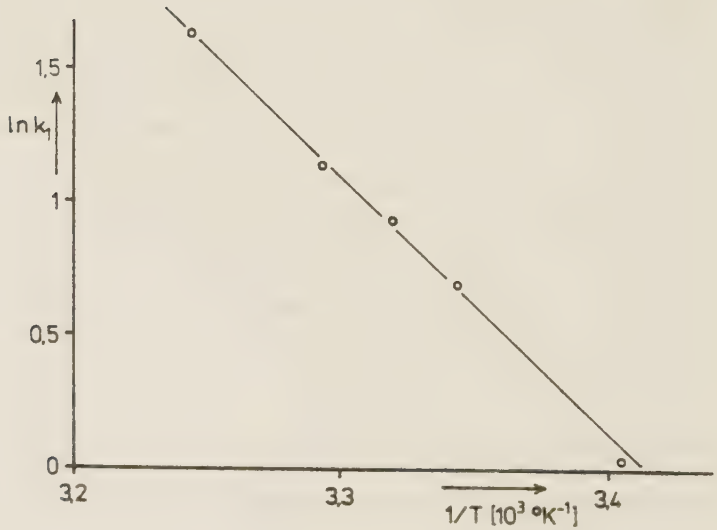


Abb. 5.7 Auftragung der Meßwerte aus Tabelle 5.7 im Arrhenius-Diagramm zur Bestimmung von E_A

5.6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die verschiedenen, für k_1 bestimmten Werte sind statistisch nicht signifikant zu unterscheiden und weisen einen vergleichbaren Vertrauensbereich auf. Lediglich der nach Ansatz 3 aus der Anfangssteigung berechnete Wert weist eine geringere Genauigkeit auf, die in der geringeren Zahl der ausgewerteten Meßpunkte und in der hohen Streuung der Extinktion gerade zu Beginn der Stopped-Flow-Messung begründet ist. Als Mittelwert aller Messungen wird der Wert

$$k_1\ (25^{\circ}C) = 2{,}0 \pm 0{,}1\ \ s^{-1}$$

für den Konzentrationsbereich

$$5 \cdot 10^{-4} < [TTH] < 10^{-2} \quad mol/l$$

angegeben.

Mit diesem Wert läßt sich die Geschwindigkeitskonstante der Dimerisierung berechnen:

$$k_{-1}\ (25^{\circ}C) = \frac{k_1}{K} = (5 \pm 0{,}7) \cdot 10^{7}\ l\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

Die hohe Dimerisierungsgeschwindigkeit weist auf die geringe Lebensdauer des $N(SCF_3)_2$-Radikales hin; die Geschwindigkeit der Selbstdiffusion des Lösungsmittel CCl_4 beträgt zum Vergleich (75):

$$k_{diff} = 8 \cdot 10^{9}\ \ l\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

Bei einem Vergleich der Lebensdauer mit der anderer Radikale muß das $N(SCF_3)_2$-Radikal jedoch noch als persistent bezeichnet werden (76).

Auch für k_2 ist eine Vergleichsauswertung für Galvinoxyl möglich: Der Endteil der nach Ansatz 2 ausgewerteten Meßkurven läßt sich außerdem nach Ansatz 1 auswerten, da dann FG nahezu vollständig abreagiert ist und ein hoher Überschuß von TTH vorliegt. Die so berechnete Konstante

$$k_2 = 2{,}5 \cdot 10^7 \quad l\,mol^{-1}\,s^{-1}$$

entspricht der vorher bestimmten Konstante, ist jedoch aufgrund der geringen Anzahl von Meßwerten mit einem höheren Fehler behaftet.

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Dissoziation ermöglicht durch Differenzbildung zur N-N Bindungsenergie die Berechnung der Aktivierungsenergie der Dimerisierung. Die Größe dieses Wertes in Bezug auf die entsprechende Aktivierungsenergie des Methylradikales ermöglicht Aussagen darüber, daß und in welchem Maße das Radikal durch Delokalisation des freien Elektrons stabilisiert ist, s.(76).

5.7. Simulation des Reaktionsverlaufes durch Monte-Carlo-Methoden

Zur Vervollständigung einer reaktionskinetischen Untersuchung ist eine Simulation des Reaktionsverlaufes angebracht. Sie zeigt, ob die entwickelten Modellvorstellungen zutreffen und die gemachten Annahmen richtig sind. Durch den Vergleich der simulierten mit den gemessenen Werten ist eine Überprüfung der zur Rechnung verwendeten Parameter möglich; darüberhinaus kann der Vergleich bei Messungen außerhalb der benutzten Näherungen das Reaktionsmodell sichern.
Üblicherweise geschieht diese Simulation durch Analogrechenverfahren oder durch numerische Integration der zugrundeliegenden Differentialgleichungen. Hier soll zur Simulation die Monte-Carlo-Methode verwendet werden, die sich durch Vielseitigkeit und eine einfache Programmierung auszeichnet (77,78). Nachteilig kann jedoch bei ungünstigem Konzentrationsverhältnis der beteiligten Reaktionspartner eine lange Rechenzeit sein, die bei einigen der durchgeführten Simulationen zur Erzielung einer ausreichenden Genauigkeit 2 - 3 Stunden betrug. Das benutzte Verfahren orientiert sich an dem von Johnson (72); zur quantitativen Auswertung der Simulationsergebnisse sind jedoch weitere Überlegungen zur Normierung der Zeitachse notwendig.
Die Monte-Carlo-Methode dient dazu, komplexe Vorgänge

zu simulieren, die auf stochastischen Prozessen beruhen. Bei der Anwendung auf reaktionskinetische Fragestellungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Wahrscheinlichkeit dafür betrachtet, ob ein Teil V der Stoffmenge reagiert. Das Verfahren besteht nun darin, N 'Versuche' am Reaktionssystem durchzuführen, wobei jeder 'Versuch' aus folgenden Schritten besteht:

- Zufallsauswahl der zu bearbeitenden Teilreaktion aus den n Teilreaktionen des Reaktionssystems
- Berechnung der aktuellen Reaktionsgeschwindigkeit dieser Teilreaktion aus der vorgegebenen Geschwindigkeitskonstante und den aktuellen Konzentrationswerten
- Erzeugung einer gleichverteilten Zufallszahl Z mit $0 \leq Z < 1$ (dies geschieht durch die RAN(I,J)-Prozedur des FORTRAN-Compilers)
- Vergleich der Zufallszahl mit der Reaktionsgeschwindigkeit: Hat letztere einen größeren Zahlenwert, so läuft die Teilreaktion ab, d.h. die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Spezies werden entsprechend der Umsatzgleichung um Inkremente V verringert, bzw. erhöht.

Die nach N_t Versuchen erreichten Konzentrationswerte lassen sich einem Zeitpunkt t mit

$$t = N_t \cdot V \cdot 1/n \cdot u \qquad (5.24)$$

zurdnen. Dabei ist der Faktor u mit der Dimension einer reziproken Reaktionsgeschwindigkeit ein Wert, mit dem

alle verwendeten Geschwindigkeitskonstanten zu multiplizieren sind. Die Wahl von u geschieht so, daß die größte, im Verlauf der Simulation zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit den Wert 1 nicht überschreitet, sich ihm aber weitestmöglich nähert.
Da das Verfahren das Ergebnis über zufällige Parameter entwickelt, sind die resultierenden Konzentrations-Zeit-Kurven naturgemäß mit weißem Rauschen überlagert. Wie durch Versuche mit einem einfachen Reaktionsverlauf erster Ordnung festgestellt werden konnte, ist die Streuung der simulierten Reaktionskurve abhängig von $\sqrt{N}$ und $\sqrt{u}$, bzw. von $\sqrt{V}$. Dies hat auch zur Folge, daß in einem Reaktionssystem Teilreaktionen mit geringen Geschwindigkeiten nur mit einem schlechten Signal-Rausch-Verhältnis zu simulieren sind.

Anwendung auf das untersuchte Reaktionssystem

Abbildung 5.8 zeigt die Ergebnisse von Simulationsläufen für das untersuchte Reaktionssystem nach den Näherungsansätzen 2 und 3. Als Vorgaben wurden die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und die Anfangskonzentrationen von Messungen benutzt; zusätzlich eingetragen ist der entsprechende gemessene Konzentrationsverlauf für den Radikalfänger. Die Konzentrationswerte in Abbildung 5.8 sind normiert durch die jeweilige Anfangskonzentration, bzw. im Falle des Produktes durch die zu erwartende Endkonzentration.

Die dargestellten Simulationen zeigen, daß die in Abschnitt 5.4 gemachte Annahme des quasi-stationären Zustandes des Radikals im Falle von Ansatz 2 bis zu etwa ein Drittel der Reaktionszeit sehr gut erfüllt ist; dieser Bereich deckt sich mit dem Bereich des linearen Konzentrationsabfall des Fängers. Danach steigt die BTA-Konzentration an und entspricht zum Ende der Reaktion der Ausgangskonzentration und damit der Gleichgewichtskonzentration, so daß die Bedingungen für Ansatz 1 gegeben sind. Im Falle der Simulation nach Ansatz 3 (gering überstöchiometrische Konzentration des Fängers) bleibt der quasistationäre Zustand ebenso für die gesamte Reaktionszeit erhalten; die Vernachlässigbarkeit der BTA-Konzentration ist ebenso gegeben, da sie im Reaktionsverlauf die Gleichgewichtskonzentration nicht überschreitet. Ein Reaktionsverlauf erster Ordnung ist deshalb über die gesamte Reaktionszeit zu beobachten. In beiden Fällen ist der Sprung der Konzentrationswerte zu Beginn der Reaktion auf die schnelle Abreaktion der BTA-Gleichgewichtskonzentration zurückzuführen.
Wie auch die in Abbildung 5.8 eingetragenen Meßwerte zeigen, wurde eine gute Übereinstimmung der Simulation mit den gemessenen Konzentrationswerten festgestellt, wenn die jeder Messung eigenen Fehler im Extinktionskoeffizienten und in der Ausgangskonzentration durch die Verhältnisbildung ausgeglichen werden.
Werden die zur Auswertung benutzten Rechenverfahren auf

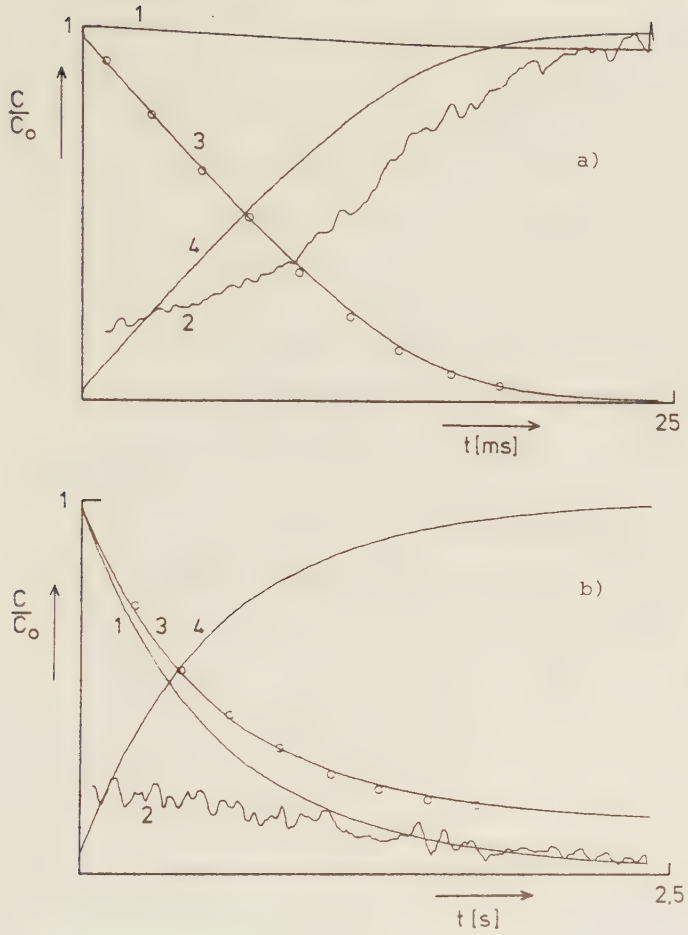


Abb. 5.8 Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation
1 : TTH, 2 : BTA, 3 : FG, 4 : Produkt
a) Messung nach Ansatz 2: $[TTH]_o = 5$ mmol/l, $[Galv]_o = 0{,}5$ mmo/l b) Messung nach Ansatz 3: $[TTH]_o = 1$ mmol/l, $[Koelsch]_o = 2{,}3$ mmol/l
Gemessene Konzentrationswerte für den Fänger sind durch Kreise markiert.

den simulierten Konzentrationsverlauf des Fängers angewendet, so weichen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten in keinem Fall um mehr als ihre Standardabweichung vom eingesetzten Wert ab. Dies weist nach, daß das Simulationsverfahren richtig arbeitet und die Zeitachse richtig wiedergegeben wird. Außerdem läßt dieses Ergebnis den Schluß zu, daß die eingesetzten Rechenverfahren geeignet sind.
Die Ergebnisse der Simulation weisen also nach, daß der postulierte Reaktionsmechanismus unter den verwendeten Ausgangskonzentrationen zur Beschreibung des Reaktionssystems geeignet ist und die verwendeten Näherungslösungen und Rechenverfahren brauchbar sind.

6. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Entwicklung, die Überprüfung und die Anwendung eines rechnergestützten Rapidspektrometers, das auf einem mechanischen Schnellscan-Monochromator basiert.

1. Das beschriebene Rapidspektrometer wurde mit einem einfachen Mikrorechnersystem ausgestattet. Dies erlaubt den selbständigen Betrieb des Spektrometers mit Scanzeiten für einen 280 nm-Spektralbereich von 1 ms und 50 ms mit Wiederholzeiten von 3,75 bzw. 62,5 ms. Das Programm des Rechners registriert 24 Spektren mit je 256 Punkten, berechnet die entsprechenden Extinktionswerte und stellt diese dar oder speichert sie auf einem zentralen Minirechner ab. Damit ermöglicht der Mikrorechnerbetrieb eine sichere und flexible Funktion des Gerätes mit zum Teil über Dialogbetrieb erfragten Parametern.
2. Das erstellte Spektrometersystem wurde hinsichtlich der Linearität der Extinktion, der Wellenlängenreproduzierbarkeit, der Wellenlängenlinearität und anderer Parameter überprüft; es konnte gezeigt werden, daß das System zur quantitativen Analyse geeignet ist.
3. Die Streuung der Extinktionswerte liegt im günstigen Fall bei ca. 1 %. Der grundlegende Fehler der Digita-

lisierung läßt sich dadurch reduzieren, daß eine Signalstreuung von ca. 0,2 (bei einem Meßbereich von 256) beibehalten wird, die durch Akkumulation und digitale Filterung zu verringern ist. Neben dem Schrotrauschen des Empfängers trägt besonders niederfrequentes Rauschen zur Signalstreuung bei.

4. Zur digitalen Filterung von Rohdatenfeldern wurde ein Glättungsverfahren entwickelt, das die von Golay und Savitzky eingeführte Methode auf zweidimensionale Systeme ausdehnt. Damit ist bei gleicher Segmentbreite eine höhere Verminderung der Signalstreuung möglich. Aus diesem Glättungsverfahren ließ sich auch ein Verfahren zur Interpolation des Zeitganges und der Wellenlängenachse eines Spektrums ableiten.
5. Das Spektrometersystem wurde zur Messung des Reaktionsverlaufes der Zhabotinsky-Belousov-Reaktion angewendet. Die beiden Formen des eingesetzten Indikators wurden getrennt durch eine Mehrkomponentenanalyse berechnet; für dieses Verfahren konnte gezeigt werden, daß die Benutzung aller Meßwerte des Spektrums, die zum Teil jedoch nur einen geringen Beitrag liefern, und die Gewichtung der Meßstellen den Fehler der Analyse minimieren. Für die Summe der Konzentrationen der beiden Indikatoren lagen die relative Genauigkeit und Richtigkeit bei jeweils ca. 1 %.

6. Außerdem wurde das Meßsystem auf die Abfangreaktion des $N(SCF_3)_2$-Radikales durch die Radikalfänger Galvinoxyl und Koelsches Radikal angewendet; für das Reaktionssystem wurden drei Näherungslösungen entwickelt und vermessen. Wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeiten wurden diese Messungen in einer Stopped-Flow-Apparatur durchgeführt. Die Dissoziationsgeschwindigkeit des $(N(SCF_3)_2)_2$ beträgt 2 s^{-1}; die Dimerisierungsgeschwindigkeit beträgt $5 \cdot 10^7$ l mol^{-1} s^{-1} (25 °C). Trotz seiner geringen Lebensdauer gehört das $N(SCF_3)_2$-Radikal zu den persistenten Radikalen; es ist durch Delokalisation stabilisiert.

   Die mit der Monte-Carlo-Methode durchgeführte Simulation des Reaktionsverlaufes konnte die Messungen bestätigen.

7. Literarturverzeichnis

1) W. Luft
Angew. Chem. 12, 2 (1947)

2) H. Känzig, R. Lorenz, U.P. Wild
Appl. Spectr. 28, 52 (1974)

3) G. Gauglitz, F. Lüddecke
Z. Anal. Chem. 276, 97 (1975)

4) S.Shibata
Angew. Chem. 88, 750 (1976)

5) F. Klukas
Dissertation, Bochum 1978

6) J. Streckert
Diplomarbeit, Bochum 1979

7) K.D. Gundermann, W. Horstmann, G. Bergmann
Ann. Chem. 684, 127 (1965)

8) K. Ogan, A. Essig
Rev. Sci. Instr. 48, 142 (1977)

9) D. Lübbers, W. Niesel
Rev. Sci. Instr. 35, 578 (1964)

10) N. Denton, et al.
Anal. Chem. 48, 20 (1976)

11) C.R. Washwell, K.F. Cuff
Appl. Opt. 9, 1911 (1970)

12) J. Koszewski, et al.
Appl. Opt. 7, 2178 (1968)

13) A. Boksenberg
Anal. Chem. 41, 87A (1969)

14) S.A. Dolin, et al.
Appl. Opt. 6, 257 (1967)

15) G. Horlick, et al.
Appl. Spectr. 30, 1490 (1976)

16) R. Jacob
Dissertation, Bochum 1981

17) Y. Talmi
Anal. Chem. 47, 697A (1975)

18) J.A. de Haseth, et al.
Anal. Chem. 48, 1513 (1976)

19) J.L. Dye, L.H. Feldman
Rev. Sci. Instr. 37, 154 (1966)

20) M.R. Hollaway, H.A. White
Biochem. J. 149, 221 (1975)

21) O. Rose, et al.
Appl. Spectr. 29, 369 (1975)

22) J.A. Miller, et al.
Anal. Chem. 47, 29 (1975)

23) R.M. Wightman, et al.
Anal. Chem. 46, 1492 (1974)

24) G.E. Mieling, H.L. Pardue
Anal. Chem. 50, 1333 (1978)

25) R.B. Coolen, et al.
Anal. Chem. 47, 1649 (1975)

26) T. Haarmann, H.J. Köser
Z. Anal. Chem. 296, 18 (1979)

27) H. Hartridge, F.J.W. Roughton
Proc. R. Soc. (London) A 104, 376 (1923)

28) F.J.W. Roughton
Proc. R. Soc. (London) B 115, 473 (1934)

29) D.N. Hague
Fast Reactions, Wiley, London 1971

30) S.R. Crouch, et al.
Appl. Spectr. Rev. 13, 165 (1977)

31) Q.H. Gibson, L. Milnes
Biochem. J. 91, 161 (1964)

32) J.I. Morrow
Chem. Instr. 2, 375 (1970)

32) P. Suppan
Am. Lab. 9, 41 (1977)

33) H.J. Milano, et al.
Anal. Chem. 46, 374 (1974)

34) T.A. Nieman, et al.
Anal. Chem. 48, 899 (1976)

35) R.M. Hoffmann, H.L. Pardue
Anal. Chem. 50, 1458 (1978)

36) A. Walsh
J. Opt. Soc. Am. 42, 94 (1952)

37) J. Butterfield
The First Book of KIM, North Royalton Ohio USA, 1977

38) Fa. Norcon
Manual Norcon 501, South Norwalk USA

39) American Society for Testing and Materials
Manual on Recommended Practices in Spectrophotometry, Philadelphia USA, 1966

40) G. Milazzo
Anal. Chem. 49, 711 (1977)

41) D.L. Massart, A. Dijkstra, L. Kaufman
Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, Elsevier Scientific, Amsterdam 1978

42) C. Paul, et al.
Anal. Biochem. 101, 442 (1980)

43) J.E. Stewart
Durrum Application Note No. 4

44) G. Horlick
Anal. Chem. 47, 352 (1975)

45) J.D. Ingle, S.R. Crouch
Anal. Chem. 44, 1375 (1972)

46) L.D. Rothman, et al.
Anal. Chem. 47, 1226 (1975)

47) A. Savitzky, M.J.F. Golay
Anal. Chem. 36, 1627 (1964)

48) H.H. Madden
Anal. Chem. 50, 1383 (1978)

49) P.D. Willson, T.H. Edwards
Appl. Spectr. Rev. 12, 2 (1976)

50) U.F. Franck
Angew. Chem. 90, 1 (1978)

51) E. Körös, R.M. Noyes, R.J. Field
J. Am. Chem. Soc. 94, 8649 (1972)

52) A.M. Zhabotinsky
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84, 303 (1980)

53) R.J. Field
Chem. unserer Zeit 7, 171 (1973)

54) N. Draper, M. Smith
Applied Regression Analysis, Wiley, New York 1967

55) P. Zinn
Dissertation, Bochum 1980

56) I.S. Herschberg
Z. Anal. Chem. 205, 180 (1964)

57) U. Steffens
Dissertation, Marburg 1977

58) H. Schmidt
Erdöl,Kohle, Erdgas, Petrochem. 19, 275 (1966)

59) K. Doerffel, P. Kugler, H.J. Binder
Z. Chem. 6, 155 (1966)

60) B. Klabuhn, M. Kuck, H. Goetz
Z. Anal. Chem. 265, 12 (1973)

61) A. Junker, G. Bergmann
Z. Anal. Chem. 278, 191 (1976)

62) D. Lübbers, W. Niesel
Naturw. 44, 59 (1957)

63) J.S. Garden, D.G. Mitchell, W.N. Mills
Anal. Chem. 52, 2310 (1980)

64) A. Haas, K. Schlosser, S. Stenken
J. Am. Chem. Soc. in Druck

65) A. Haas, K. Schlosser
in Vorbereitung

66) P.D. Bartlett, T. Funahashi
J. Am. Chem. Soc. 84, 2596 (1962)

67) C.E. Mieling
Anal. Chem. 48, 1686 (1976)

68) J.S. Mattson, H.B. Mark Jr., H.C. Mcdonald Jr (Ed.)
Spectroscopy and Kinetics, Dekker, New York 1973

69) T. Linke
Dissertation, Bochum 1981

70) H. Moses
Diplomarbeit, Bochum 1979

71) E.A. Sylvestre, W.H. Lawton, M.S. Maggio
Technometrics 16, 353 (1974)

72) K.J. Johnson
Numerical Analysis in Chemistry, Dekker,
New York 1980

73) U. Weber
Dissertation, Bochum 1981

74) A.A. Frost, R.G. Pearson
Kinetik und Mechanismus homogener Reaktionen,
Verlag Chemie, Weinheim 1973

75) J.K. Kochhi
Free Radicals, Wiley, New York 1972

76) K. Schlosser
Habilitationsschrift, Bochum 1981

77) L. Schaad
J. Am. Chem. 85, 3588 (1963)

78) L. Rabinovitsch
J. Chem. Ed. 45, 262 (1969)

79) M. Combet, et al.
IEEE Trans. on Electronic Computers 16, 863 (1968)

80) G. Gottschalk
Talanta 26, 657 (1979)

Anhang 1

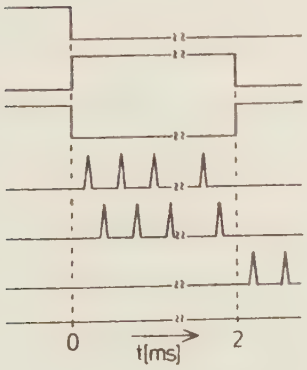
DMA-Interface

Zur Übergabe der im Transientenrecorder gespeicherten Daten auf den Mikrorechner wurde eine digitale Schaltung für den direkten Speicherzugriff (DMA) entwickelt und dem Rechnersystem zugefügt.
Die Aufgabe des DMA-Interface ist es, den Prozessor jeweils kurzfristig anzuhalten und in dieser Phase die Kontrolle des Adreßbus, des Datenbus und der R/W-Leitung zu übernehmen und den Transientenrecorder zu steuern. Dazu wurden die vom Prozessor abgehenden 16 Adreßleitungen und die R/W-Leitung unterbrochen und 2:1 Multiplexer (74157) eingefügt. Der zweite Eingang der Multiplexer ist belegt mit der 10-bit Adresse des Transientenrecorders und sechs zusätzlichen Bits, die von D-Flip-Flops gespeichert werden. An den Datenbus sind zusätzliche Tri-State-Treiber (74125) angefügt, die mit der 8-bit Datenausgabe des Recorders belegt sind. Als R/W-Signal für die DMA-Phase dient das einfach untersetzte Prozessor-Taktsignal (1 MHz); der alternierende Takt löst im Transientenrecorder die Bereitstellung des nächsten Wertes und das Fortzählen der Adresse aus. Der Start der DMA-Phase geschieht durch das Ende des Aufnahmezyklus des Recorders, wenn dies vom Mikrorechner über eine logische UND-Verknüpfung zugelassen wird. Nun steuert die DMA-Logik den Transientenrecorder in den 'Output-Modus', schaltet

die Multiplexer und Treiber, so daß der Adreßbus, der Datenbus und die R/W-Leitung durch den Recorder bzw. das Interface belegt werden. Dann ruft die DMA-Logik die Daten des Recorders punktweise ab und speichert sie in einem Speicherbereich ab, der durch den vom Mikrorechner in den 6 höherwertigen Adreß-Bits abgelegten Wert bestimmt ist.

Nach Beendigung des DMA-Betriebes wird das Anhalten des Prozessors aufgehoben. Da trotz verschiedener Maßnahmen die korrekte Abarbeitung des ausstehenden Programmes nicht mit ausreichender Zuverlässigkeit sichergestellt werden konnte, wird der Prozessor nach jedem DMA-Zyklus mit einem Reset-Puls und nachfolgendem NMI-Interrupt neu gestartet.

Tests erwiesen, daß die Daten vollständig und fehlerfrei übertragen werden. Jedoch muß im Betrieb sichergestellt sein, daß die dem NMI-Vektor benachbarten Speicherstellen mit 'O' belegt sind, da sich hier gespeicherte Information auf den Vektor überschreibt.



RECORD (Datenaufnahme)

DMA aktiv (Datenübergabe)

OUTPUT (Trans.-Rec. Steuerung)

Word COMMAND (Bereistellung von Datum und Adresse

R/W-Puls (Abspeicherung)

Reset/NMI - Puls

Anhang 2

Berechnung des Logarithmus

Da im Rahmen des Mikrorechnerprogrammes zur Extinktionsbestimmung die Logarithmierung der Meßdaten die zeitbestimmende Operation ist, wurde für diese Berechnung ein schneller, approximierender Algorithmus benutzt. Hierbei wird folgendermaßen vorgegangen: Die zu logarithmierende 16-bit Binärzahl B , die in den Grenzen $P < B < Q$ liegt, wird sooft mit vorgegebenen Faktoren $F_i > 1$ multipliziert, bis das Produkt den Wert Q erreicht.

$$B \cdot \Pi F_i = Q$$

Mit den Logarithmen der bekannten Werte F_i und Q läßt sich nun lg B durch Addition ermitteln.

$$\lg B = -\Sigma \lg F_i + \lg Q$$

Als Faktoren sind Ausdrücke der Form

$$F_i = 1 + 2^{-i}$$

geeignet, da eine Multiplikation einer Zahl mit diesem Faktor im Binärsystem nur eine Addition der um i Binärstellen nach rechts (für i<0 nach links) verschobenen Zahl mit sich selbst bedeutet. Der Bereich der Laufzahl i richtet sich nach den Anforderungen an die Genauigkeit des Verfahrens und nach der Größe der unteren Grenze P.

Es ist also für $i=i_m,..,0,1,..,i_n$ zu prüfen, ob das Produkt $B \cdot \Pi F_i < Q$ bleibt (über das Carry-Bit bei der

Addition zu prüfen); ist dies der Fall, so wird der Faktor F_i in das Produkt ΠF_i einbezogen und $\lg F_i$ aus einer Tabelle zur $\Sigma \lg F_i$ addiert.

Im vorliegenden Fall der Logarithmierung einer 16-bit Binärzahl ist $Q = 65536$; aus den Meßbedingungen ergibt sich $P = 327$. Um auf eine Programmsequenz, die Werte nach links verschiebt, verzichten zu können, wurden Faktoren mit $i < 0$ nicht benutzt; stattdessen ist ein mehrfacher Durchlauf der Multiplikation mit $i = 0$ möglich (für B=P sind sechs Durchläufe notwendig).

Um den Fehler der Berechnung der Extinktion kleiner als den Fehler aufgrund der Stellenzahl des Extinktionswertes zu halten, wurde für die obere Grenze der Laufzahl $i_n = 11$ gewählt. Mit dieser Faktorenzahl beträgt der Fehler des Approximationsverfahrens im ungünstigsten Fall $2{,}6 \cdot 10^{-4}$; dieser Fehler entsteht im einzelnen durch

- die Rundung der $\lg F_i$ -Tabellenwerte
- die Vernachlässigung eines Nachkommateiles bei jeder Shiftoperation
- die unvollständige Approximation, die maximal dem Wert des kleinsten Faktors entspricht.

Da die Extinktion als Differenz der Logarithmen zweier Werte gebildet wird, ergeben sich weitere Vereinfachungen der Methode:

- Der Summand $\lg Q$ hebt sich auf.
- Durch Umstellen der Differenz verschwindet das negative Vorzeichen der Summe $\Sigma \lg F_i$.

- Systematische Anteile des Approximationsfehlers heben sich auf.

Die Ausführungszeit des beschriebenen Algorithmus liegt im Mittel bei 1,3 ms (zum Vergleich Mathematik-Software 8080 : 11 ms, KIM-Software : 300 ms). Ein alternatives Verfahren nach Combet (79), das mit segmentweiser, linearer Näherung den binären Logarithmus bildet, wurde ebenfalls programmiert. Jedoch ist das entsprechende Programm bei der gleichen Anforderung an die Genauigkeit ca. dreimal länger als das nach dem beschriebenen Verfahren arbeitende Programm und hat etwa die doppelte Ausführungszeit.

Das verwendete Mikrorechnerprogramm sei als Beispiel für die Programmierung dargestellt:

Unterprogramm zur Bildung des dekadischen Logarithmus

Numerus B : 16 bit-Binärzahl
Logarithmus lg B : 16 bit-Mantisse und 2 bit-Kennzahl

Verwendete Arbeitsspeicher

Y-Register : Laufzahl i
TAB : Anfangsadresse der $\lg F_i$-Wertetabelle

Zero-Page-Adressen

BF1 (LSB), BF2 : Numerus B, bzw. $B \cdot \Pi F_i$
SL1 (LSB), SL2, SL3 : $\Sigma \lg F_i$, bzw. Ergebnis
ZSP : Arbeitsspeicher
YRT : Speicher für Laufzahl

```
SRLOG:  LDY,im  OO        ; Nullsetzen des SL-Bereichs
        STY,zp  SL1
        STY,zp  SL2
        STY,zp  SL3

ANFLG:  LDA,zp  BF1       ; BF in Arbeitsspeicher/Akku-
        STA,zp  ZSP       ; mulator
        LDA,zp  BF2

        CPY,im  OO        ; für i=O nicht schiften
        BEQ     ADDIT

        STY,zp  YRT       ; Y-Register retten
SCHFR:  LSR,zp  ZSP       ; BF i-fach rechts schiften
        ROR,ak
        DEY
        BNE     SCHFR
        LDY,zp  YRT       ; Y-Register wiederherstellen

ADDIT:  CLC               ; BF+BF(geschiftet)
        ADC,zp  BF1
        TAX               ; Ergebnis in X-Register/Akku-
        LDA,zp  ZSP       ; mulator
        ADC,zp  BF2
        BCS     FORT2     ; Ergebnis <Q ?

        STX,zp  BF1       ; BF+BF(geschiftet) ersetzt BF
        STA,zp  BF2

        LDA,aY  TAB       ; Addition der lg F_i zu SL
        ADC,zp  SL1       ; durch indizierte Adressierung
        STA,zp  SL1       ; wird der i-te Wert eingelesen
        LDA,aY  TAB+OB(hd)
        ADC,zp  SL2
        STA,zp  SL2
        BCC     FORT1
        INC,zp  SL3

FORT1:  TYA               ; Operation zur Abfrage
        BEQ     ANFLG     ; für i=O Wiederholung

FORT2:  INY               ; Laufzahl erhöhen
        CPY,im  OC(hd)    ; Faktor 11 erreicht ?
        BEQ     ANFLG

        RTS

TAB  :   10(hd)           ; lg F_i-Wertetabelle
         14(hd)
          .
          .
```

Anhang 3

Ableitung von Glättungsfaktoren für die zweidimensionale Ausgleichung nach dem Least-Squares-Prinzip

In Analogie zur Glättungsmethode von Golay und Savitzky kann die Ausgleichung eines Datenpunktes $y(x_{1o},x_{2o})$ einer Datenmatrix mithilfe eines Matrixsegmentes aus $m_1 \times m_2$ Punkten (m_1,m_2 ungerade) geschehen, das den auszugleichenden Punkt als zentralen Punkt enthält. Zu diesem Zweck wird den Datenpunkten des Segmentes eine Polynomfläche n-ten Grades der Form

$$f(x_1,x_2) = A_o + \sum_{l=1}^{n} (A_{11}x_1+A_{21}x_2)^l$$

durch Regressionsrechnung angepaßt, und der auszugleichende Datenpunkt durch den entsprechenden Funktionswert der Polynomfläche ersetzt. Als Polynomfunktion wird in der nachfolgenden Ableitung eine Funktion zweiten Grades (n = 2) verwendet:

$$f(x_1,x_2) = A_o+B_1x_1+B_2x_2+C_1x_1^2+C_2x_2^2+Dx_1x_2$$

Sind die Datenpunkte in beiden Abszissen mit Δx_1 und Δx_2 äquidistant, so läßt sich die Regressionsrechnung durch Transformation der Variablen x_1 und x_2 auf die ganzzahligen Variablen i und j wesentlich vereinfachen.

$$x_{1i} = x_{1o}+i\Delta x_1 \qquad i = -M_1..,O,..M_1$$

$$x_{2j} = x_{2o}+j\Delta x_2 \qquad j = -M_2..,O,..M_2$$

$$M_1 = \tfrac{1}{2}(m_1-1) \qquad M_2 = \tfrac{1}{2}(m_2-1)$$

Damit wird die zu ermittelnde Funktion innerhalb des betrachteten Segmentes beschrieben durch:

$$g(i,j) = a_o+b_1i+b_2j+c_1i^2+c_2j^2+dij$$

Wegen

$$f(x_{1o},x_{2o}) = g(0,0) = a_o$$

ist zur Ermittlung des ausgleichenden Funktionswertes der Polynomfläche nur die Bestimmung des absoluten Gliedes a_o notwendig.
Die Regressionsrechnung geht aus von der Minimalisierungsbedingung der Fehlerquadratsumme

$$F = \sum_i \sum_j (y(x_{1i},x_{2j}) - g(i,j))^2 \longrightarrow \text{Min}$$

und führt durch Nullsetzen der partiellen Ableitungen

$$\frac{\delta F}{\delta \text{Koeff}} = 0 \qquad \text{Koeff: } a_o,b_1,b_2,c_1,c_2,d$$

zu folgendem Gleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} m_1m_2 & 0 & 0 & m_2\Sigma i^2 & m_1\Sigma j^2 & 0 \\ 0 & m_2\Sigma i^2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1\Sigma j^2 & 0 & 0 & 0 \\ m_2\Sigma i^2 & 0 & 0 & m_2\Sigma i^4 & \Sigma\Sigma i^2j^2 & 0 \\ m_1\Sigma j^2 & 0 & 0 & \Sigma\Sigma i^2j^2 & m_1\Sigma j^4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Sigma\Sigma i^2j^2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a_o \\ b_1 \\ b_2 \\ c_1 \\ c_2 \\ d \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \Sigma\Sigma y \\ \Sigma\Sigma iy \\ \Sigma\Sigma jy \\ \Sigma\Sigma i^2y \\ \Sigma\Sigma j^2y \\ \Sigma\Sigma ijy \end{pmatrix}$$

$$\underline{\underline{X}} \quad \cdot \quad \underline{A} \quad = \quad \underline{Y}$$

Alle Doppelsummen, in denen i oder j in ungerader Potenz erscheinen, werden aufgrund der Symmetrie der Abszissenwerte zu Null. Es zeigt sich, daß die zur

Berechnung von a_o notwendigen Elemente von $\underline{\underline{X}}$ nur auf den Summen beruhen, die auf das absolute und die beiden quadratischen Glieder in g(i,j) zurückzuführen sind. Deshalb ist das Ergebnis der Anpassung des zentralen Punktes durch eine reduzierte Polynomfunktion der Form

$$g^*(i,j) = a_o + c_1 i^2 + c_2 j^2$$

mit dem des allgemeineren Ansatzes identisch. Die reduzierte Form des Gleichungssystemes entsteht durch Streichen der 2.,3. und 6.Zeile und Spalte der Matrizen.

$$\underline{\underline{X}}^* \cdot \underline{A}^* = \underline{Y}^*$$

Die Auflösung dieses Systemes führt über die Invertierung von $\underline{\underline{X}}^*$ zu einer Bestimmungsgleichung für a_o.

$$\underline{A}^* = (\underline{\underline{X}}^*)^{-1} \cdot \underline{Y}^* = \underline{\underline{R}} \cdot \underline{Y}^*$$

$$a_o = R_{11} \cdot Y_1^* + R_{12} \cdot Y_2^* + R_{13} \cdot Y_3^*$$

Durch Vereinigung der Summen und Isolierung der y-Werte ist a_o durch

$$a_o = \sum_i \sum_j p(i,j) \cdot y(i,j)$$

mit $$p(i,j) = R_{11} + R_{12} \cdot i^2 + R_{13} \cdot j^2$$

gegeben. Die Ausgleichung des zentralen Punktes des Feldsegmentes erfolgt also durch Summation über alle, mit einem Glättungsfaktor p(i,j) multiplizierten Ordinatenwerte des Segmentes. Die sukkzessive Anwen-

dung dieser Ausgleichung auf alle Punkte des Datenfeldes (nur für die M_1 bzw. M_2 Randreihen ist dies nicht möglich) führt zu einer Glättung des Datenfeldes.

Werden die zur Berechnung von a_o notwendigen Summen mithilfe der Ausdrücke für Potenzsummen in Abhängigkeit der Punktzahlen m_1 bzw. m_2 in x_1 bzw. x_2 Richtung ausgedrückt, so läßt sich folgende Gleichung für p(i,j) angeben, mit der die Glättungsfaktoren für Feldsegmente beliebiger Größe berechnet werden können.

$$p(i,j) = \frac{14\, n_1 n_2 + 15\,(n_1+n_2) - 60\, n_2 i^2 - 60\, n_1 j^2}{4\, m_1\, m_2\, n_1\, n_2}$$

$$\text{mit} \quad n_1 = m_1^2 - 4 \quad , \qquad n_2 = m_2^2 - 4 \quad .$$

Die von Golay und Savitzky bestimmten Glättungsfaktoren erscheinen in dieser Bestimmungsgleichung als Sonderfall für m_1 oder m_2 gleich Eins. Die Verwendung eines Polynoms dritten Grades führt ebenso wie bei der Golay-Savitzky-Faktoren zu den gleichen Faktoren wie bei der beschriebenen Ableitung für ein Polynom zweiten Grades; d.h. , obwohl die Polynomflächen unterschiedliche Form aufweisen,gehen sie durch den gleichen Ursprungspunkt. Im grundlegenden Ansatz der reduzierten Form zweiten Grades haben die angepaßten Polynomflächen die Form elliptischer oder hyperbolischer Paraboloide.

Für den gewählten Ansatz (Polynom zweiten bzw. dritten

Grades für x_1 und x_2) seien folgende Faktorenfelder als Beispiele genannt:(Zentralelement unterstrichen)

Segmentgröße	Faktorenfeld							gem. Teiler
5x5	-13	2	7	2	-13			
	2	17	22	17	2			
	7	22	27	22	7			175
	2	17	22	17	2			
	-13	2	7	2	-13			
7x3	-5	0	3	4	3	0	-5	
	4	9	12	13	12	9	4	63
	-5	0	3	4	3	0	-5	

Die Faktorenfelder sind hochsymmetrisch, so daß die Abspeicherung eines Quadranten ausreicht. Da die Summe der Faktoren eines glättenden Filters den Wert 1 haben muß, ist eine Überprüfung der errechneten Felder leicht möglich.

Die Wahl eines linearen Ansatzes in einer Abszissenrichtung führt erwartungsgemäß zu Faktorenfeldern, die eine Mittelwertbildung über die mit den entsprechenden Golay-Savitzky-Faktoren geglätteten Reihen bzw. Spalten darstellen. Die Zufügung eines biquadratischen Gliedes in die Polynomfunktion führt zu einem Faktorenfeld, das dem einer reihenweisen Glättung mit anschließender Glättung der zentralen Spalte entspricht.

Anhang 4

Unterprogramm zur Interpolation innerhalb der Meßwertmatrix

Die in Abschnitt 3.5.3 dargestellte Interpolation eines Meßpunktes innerhalb einer Meßwertmatrix geschieht durch das FUNCTION-Unterprogramm POL. Dies benötigt folgende Parameter:

- die 15 Meßwerte des umgebenden 5x3 Punkte großen Segmentes: A
- die im Hauptprogramm berechneten Interpolationsabstände in den beiden Abszissenrichtungen: DX1, DX2
- die durch die Scan- und Wiederholzeit und die Punktzahl der Spektren vorgegebene Zeitdifferenz s_i; damit werden die für das Unterprogramm benötigten Größen S2, T, U berechnet.

Bestandteil des Hauptprogrammes:

```
      DIMENSION A(15),S2(6),T(6),U(6),SS(6)
      COMMON A,D1,D2,S2,T,U

      SD=50/62.5/256                  # GANGDIFFERENZ SI
                                      # DURCH SCANZEIT/WIEDERHOLZEIT DEF.
      SS(1)=1+2*SD
      SS(2)=2*SD                      # INVARIABLE PARAMETER FUER SR POL
      SS(3)=1-2*SD
      SS(4)=1+SD
      SS(5)=SD
      SS(6)=1-SD

      DO 50 I=1,6
      S2(I)=42*SS(I)**2
      T(I) =-42+63*SS(I)**2
   50 U(I) =21*SS(I)
```

Unterprogramm POL:

```
      FUNCTION POL                    # INTERPOLATION EINES DATENPUNKTES
      COMMON A,D1,D2,S2,T,U
      DIMENSION A(15),S2(6),T(6),U(6),UP(5),UN(5)
      REAL N1

      D1Q=D1**2                       # ZUSAMMENFASSUNG MEHRFACH AUF-
      D2Q=D2**2                       # TRETENDER AUSDRUECKE
      C2 =21*D2
      D2 =21*D2Q
      B  =7D1
      C  =5*D1Q
```

```
      P1 =B+C
      N1 =C-B
      B1 =20-C-C
      ZP =22+P1+P1
      ZN =22+N1+N1
      YP =52-P1
      YN =52-N1

      DO 10 I=1,6
      C  =U(I)*D2
      B  =T(I)*D2Q-S2(I)
      UP(I)=C+B
10    UN(I)=B-C

      POL=A(1)*(ZN+UP(1))+A(2)*(ZN+UP(2))+A(3)*(ZN+UN(3))
     C   +A(4)*(YP+UP(4))+A(5)*(YP+UP(5))+A(6)*(YP+UN(6))
     C   +A(7)*(B1+C2+D2)+A*8)*(42+B1-D2-D2)+A(9)*(B1-C2+D2)
     C   +A(10)*(YN+UP(6))+A(11)*(YN+UN(5))+A(12)*(YN+UN(4))
     C   +A(13)*(ZP+UP(3))+A(14)*(ZP+UN(2))+A(15)*(ZP+UN(1))

      POL=POL/210                          ; INTERPOLIERTER WERT

      RETURN
      END
```

Lebenslauf

8.4.1952	in Düsseldorf geboren als Sohn der Eheleute Margarete und Ferdinand Liekmeier
1958 - 1962	Besuch der Volksschule in Düsseldorf-Lierenfeld und in Düsseldorf-Lohausen
1962 - 1970	Besuch des Max-Planck-Gymnasiums in Düsseldorf (math.-naturw. Zweig)
18.6.1970	Abitur
WS 1970/71	Beginn des Chemiestudiums an der Ruhr-Universität Bochum
6.4.1973	Vordiplom
30.6.1976	Diplom im Fach Chemie mit dem Wahlfach 'Analytische Chemie'
Okt. 1976	Beginn der Doktorarbeit am Lehrstuhl für Analytische Chemie bei Prof. Dr. G. Bergmann
8.12.1978	Eheschließung mit Sonja Liekmeier, geb. Niklasch

DER DRÜCKER - (Alte) Buscheystraße 138 - 4630 Bochum-Querenburg